

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-207308
(P2002-207308A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 4	G 0 3 G 5/147	5 0 4 2 H 0 0 5
	5 0 2		5 0 2 2 H 0 6 8
	5 0 3		5 0 3 2 H 1 3 4
5/06	3 1 1	5/06	3 1 1 2 H 2 0 0
9/08	3 7 2	9/08	3 7 2
審査請求 未請求 請求項の数47 O L (全 34 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-280825(P2001-280825)
(22)出願日 平成13年9月14日(2001.9.14)
(31)優先権主張番号 特願2000-342902(P2000-342902)
(32)優先日 平成12年11月10日(2000.11.10)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(72)発明者 田元 望
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 鈴木 哲郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(74)代理人 100105681
弁理士 武井 秀彦

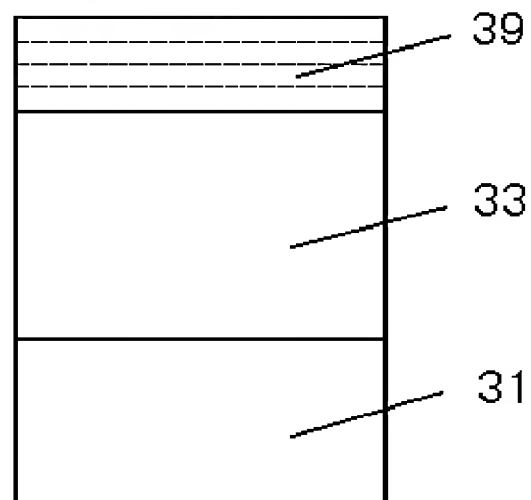
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体、その製造方法、電子写真方法及び電子写真装置

(57)【要約】

【課題】 高耐久性を有し、かつ残留電位上昇、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、長期間の繰り返し使用に対しても高画質画像が安定に得られる感光体及びその製造方法を提供し、また、それらの感光体を用いることにより、感光体の交換が不要で、かつ高速印刷あるいは感光体の小径化に伴う装置の小型化を実現し、長期使用においても高画質画像が安定に得られる電子写真方法、電子写真装置、ならびに電子写真装置用プロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層上にフィラー、分散剤及び少なくとも二種の酸化防止剤を含有した保護層を有することを特徴とする電子写真感光体。

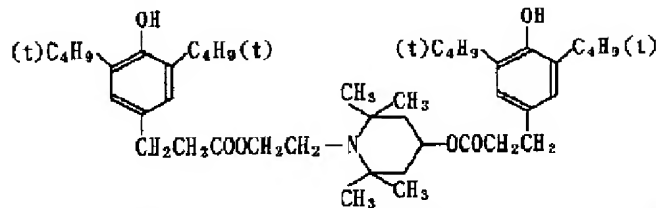


【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層上にフィラー、分散剤及び少なくとも二種の酸化防止剤を含有した保護層を有することを特徴とする電子写真感光体。

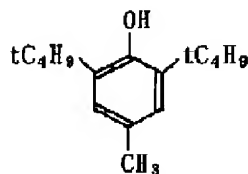
【請求項2】 前記感光層が、少なくとも電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層との積層構成からなることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記酸化防止剤が、ヒンダードフェノール誘導体及びヒンダードアミン誘導体から選択される少なくとも二種の混合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。



【請求項6】 前記酸化防止剤が、下記構造式(化2)で表わされるヒンダードフェノール系酸化防止剤と請求項5に記載された酸化防止剤との混合物であることを特徴とする請求項3乃至5の何れか1に記載の電子写真感光体。

【化2】



【請求項7】 前記酸化防止剤において、保護層に含有される酸化防止剤の濃度が保護層の最表面領域において最も高くなる濃度変化を有することを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記酸化防止剤において、該酸化防止剤の濃度が保護層／感光層の界面より最表面側の方に、連続的に高くなる濃度勾配を有することを特徴とする請求項7に記載の電子写真感光体。

【請求項9】 前記分散剤が、10～400 (mg KOH/g) の酸価を有することを特徴とする請求項1乃至8の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項10】 前記分散剤が、少なくとも一つのカルボキシル基を構造中に含有する有機化合物であることを特徴とする請求項1乃至9の何れか1に記載の電子写真感光体。

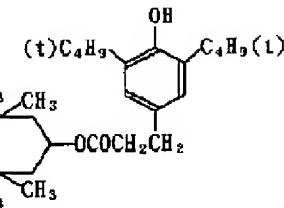
【請求項11】 前記分散剤が、ポリカルボン酸誘導体であることを特徴とする請求項10に記載の電子写真感光体。

【請求項12】 前記分散剤の含有量をA、前記分散剤の酸価をB、前記フィラーの含有量をCとしたときに、A、B及びCが、下記の関係式を満たすことを特徴とする請求項1乃至11の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記酸化防止剤の少なくとも一種が、同一分子内にヒンダードフェノール構造とヒンダードアミン構造とを有する化合物であることを特徴とする請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記酸化防止剤の少なくとも一種が、下記構造式(化1)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項4に記載の電子写真感光体。

【化1】



る請求項1乃至11の何れか1に記載の電子写真感光体。

【数1】 $0.1 \leq (A \times B) / C \leq 20$

【請求項13】 前記分散剤の濃度が、保護層の最表面領域において最も低くなる濃度変化を有することを特徴とする請求項1乃至12の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項14】 前記分散剤の濃度が、保護層／感光層の界面より最表面側の方に、連続的に低くなる濃度勾配を有することを特徴とする請求項13に記載の電子写真感光体。

【請求項15】 前記フィラーが、少なくとも1種の無機顔料であることを特徴とする請求項1乃至14の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項16】 前記フィラーが、少なくとも1種の金属酸化物であることを特徴とする請求項15に記載の電子写真感光体。

【請求項17】 前記少なくとも1種の無機顔料もしくは金属酸化物のpHが、5以上であることを特徴とする請求項15又は16に記載の電子写真感光体。

【請求項18】 前記少なくとも1種の無機顔料もしくは金属酸化物の誘電率が、5以上であることを特徴とする請求項15乃至17の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項19】 前記少なくとも1種の無機顔料もしくは金属酸化物が、少なくとも1種の表面処理剤で表面処理を施していることを特徴とする請求項15乃至18の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項20】 前記表面処理が施された無機顔料もしくは金属酸化物において、表面処理剤が少なくともチタネート系カップリング剤、高級脂肪酸もしくは高級脂肪酸金属塩であることを特徴とする請求項19に記載の電子写真感光体。

【請求項21】 前記表面処理が施された無機顔料もしくは金属酸化物において、表面処理量が2〜30wt%であることを特徴とする請求項19又は20に記載の電子写真感光体。

【請求項22】 前記フィラーの平均一次粒径が、0.01 μ m〜0.5 μ mであることを特徴とする請求項1乃至21の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項23】 前記保護層に、少なくとも1種の電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項1乃至22の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項24】 前記電荷輸送物質のイオン化ポテンシャルIpと、保護層よりも導電性支持体側に形成される電荷輸送層に含有される電荷輸送物質のそれとの間に下記の関係式が成り立つことを特徴とする請求項23に記載の電子写真感光体。

【数2】 保護層に含有される電荷輸送物質のIp \leq 電荷輸送層に含有される電荷輸送物のIp

【請求項25】 前記電荷輸送物質において、保護層に含有される電荷輸送物質の濃度が保護層の最表面領域において最も低くなる濃度変化を有することを特徴とする請求項23又は24に記載の電子写真感光体。

【請求項26】 前記電荷輸送物質において、該電荷輸送物質の濃度が保護層／感光層の界面より最表面側の方に、連続的に低くなる濃度勾配を有することを特徴とする請求項25に記載の電子写真感光体。

【請求項27】 前記電荷輸送物質として、高分子電荷輸送物質をすべてに、あるいは一部に含有することを特徴とする請求項23乃至26の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項28】 前記保護層に結着樹脂が含有される場合であって、該結着樹脂が、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂のいずれか、あるいはそれらが2種以上混合されて含有することを特徴とする請求項1乃至27の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項29】 前記結着樹脂がポリマーアロイであって、少なくともそれがポリエチレンテレフタレートとのポリマーアロイであることを特徴とする請求項28に記載の電子写真感光体。

【請求項30】 前記結着樹脂において、酸価が10〜400 (mg KOH/g) の樹脂をすべてに、あるいは一部に含有することを特徴とする請求項1乃至29の何れか1に記載の電子写真感光体。

【請求項31】 前記保護層の形成方法としてスプレー塗工法を用いることを特徴とする請求項1乃至30の何れか1に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項32】 前記保護層の形成方法において、含有材料の濃度が異なる複数の分散液を用いて、保護層を順に積層させることにより保護層に濃度変化を与えることを特徴とする請求項31に記載の電子写真感光体の製造

方法。

【請求項33】 前記保護層の形成方法において、含有材料の濃度が異なる複数の分散液を、複数のスプレーガンを用いて時間差を設けながら同時に塗工を行ない、保護層に濃度変化を与えることを特徴とする請求項32に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項34】 電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写が繰り返し行なわれる電子写真方法において、該電子写真感光体が請求項1乃至30の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真方法。

【請求項35】 電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行ない、かつ画像露光の際にはLDあるいはLED等によって感光体上に静電潜像の書き込みが行なわれる、所謂デジタル方式の電子写真方法において、該電子写真感光体が請求項1乃至30の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真方法。

【請求項36】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が請求項1乃至30の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

【請求項37】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置において、画像露光手段にLDあるいはLED等を使用することによって感光体上に静電潜像の書き込みが行なわれる、所謂デジタル方式の電子写真装置であって、該電子写真感光体が請求項1乃至30の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

【請求項38】 前記電子写真装置の帯電手段としてローラー状の帯電部材を用いることを特徴とする請求項36又は37に記載の電子写真装置。

【請求項39】 前記帯電部材と感光体とが画像形成領域において非接触であることを特徴とする請求項38に記載の電子写真装置。

【請求項40】 直流成分に交流成分を重畳し感光体に帯電を与えることを特徴とする請求項38又は39に記載の電子写真装置。

【請求項41】 前記感光体表面に潤滑性物質を付着させる手段を有することを特徴とする請求項36又は37に記載の電子写真装置。

【請求項42】 前記電子写真装置において、感光体上の潜像を現像する際に用いられる現像剤に、少なくとも一種の潤滑性物質が含有された現像剤を用いて現像することにより、感光体表面に該潤滑性物質を付着させることを特徴とする請求項41記載の電子写真装置。

【請求項43】 前記潤滑性物質を外周より感光体表面に接触させることによって、感光体表面に該潤滑性物質

を付着させることを特徴とする請求項4 1に記載の電子写真装置。

【請求項4 4】 少なくとも一種の潤滑性物質がステアリン酸亜鉛であることを特徴とする請求項4 1乃至4 3のいずれか1に記載の電子写真装置。

【請求項4 5】 少なくとも一種の潤滑性物質がフッ素含有化合物であることを特徴とする請求項4 1乃至4 3のいずれか1に記載の電子写真装置。

【請求項4 6】 少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が請求項1乃至30の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【請求項4 7】 少なくとも請求項3 8乃至4 5のいずれか1に記載の手段を備えたことを特徴とする請求項4 6に記載の電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐久性を有し、かつ高画質化を実現した電子写真感光体及びその製造方法に関する。また、それらの感光体を使用した電子写真方法、電子写真装置、電子写真用プロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展には目覚ましいものがある。特に、情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行なうレーザープリンターやデジタル複写機は、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。さらに、それらは高速化技術との融合によりフルカラー印刷が可能なレーザープリンターあるいはデジタル複写機へと応用されてきている。そのような背景から、要求される感光体の機能の一つとして、高画質化が特に重要な課題となっている。

【0003】これらの電子写真方式のレーザープリンターやデジタル複写機等に使用される感光体としては、有機系の感光材料を用いたものが、コスト、生産性及び無公害性等の理由から一般に広く応用されている。有機系の電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール(PVK)に代表される光導電性樹脂、PVK-TNF(2, 4, 7-トリニトロフルオレノン)に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型等が知られており、現在では電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせる機能分離型の感光体が広く応用されている。

【0004】機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後光照射すると、光は電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の電荷発生物質により吸収され電荷を生成する。それによって発生した電荷が電荷発生層及び電荷輸送層の界面で電荷輸送層に注

入され、さらに電界によって電荷輸送層中を移動し、その上に保護層を有する場合には、保護層に注入された後感光体表面に移動し、感光体の表面電荷を中和することにより静電潜像を形成するものである。

【0005】しかし、有機系の感光体は、繰り返し使用によって膜削れが発生しやすく、感光層の膜削れが進むと、感光体の帯電電位の低下や光感度の劣化、感光体表面のキズなどによる地汚れ、画像濃度低下あるいは画質劣化が促進される傾向が強く、従来から感光体の耐摩耗性が大きな課題として挙げられていた。さらに、近年では電子写真装置の高速化あるいは装置の小型化に伴う感光体の小径化によって、感光体の高耐久化がより一層重要な課題となっている。従って、有機系の電子写真感光体においては、特に、高画質化と高耐久化を両立させることが最重要課題として挙げられている。

【0006】感光体の高耐久化を実現するためには、まず、感光体の耐摩耗性を向上させる必要がある。感光体の感光層の膜厚が薄くなるに従い電界強度が高くなり、地肌汚れ等の画像欠陥が顕著に発生しやすくなる。一方、感光層の膜厚を必要以上に増加させた場合には、解像度が大幅に低下し画質劣化が生じる傾向が見られる。また、繰り返し使用時に膜厚減少量が大いいと、画像品質が変動しやすく短いサイクルでの感光体の交換を余儀なくされる。従って、感光体の膜厚変動を少なくすることは、高耐久化だけでなく高画質化に対しても重要である。

【0007】感光体の耐摩耗性を向上させる手段としては、感光体の最表面層に高分子電荷輸送物質を含有させる方法や感光体の最表面に保護層を形成する方法が効果的である。特に、保護層を形成する方法は広く知られており、さらに保護層を硬化させたり、保護層に潤滑性を付与したり、保護層にフィラーを含有させる方法が有効である。

【0008】この中でも保護層にフィラーを含有させる方法は、比較的長期に亘って安定に耐摩耗性を維持できることから、耐摩耗性の向上に対しては有効な方法の一つである。しかし、保護層にフィラーを含有させることは、電荷トラップサイトの増加により著しい残留電位上昇を引き起こす。特に、電気絶縁性の高いフィラーを含有させた場合には、この残留電位上昇の影響が顕著に増大する。残留電位の増加は、電子写真装置内では明部電位が高いことにつながり、画像濃度や階調性の著しい低下を招き、画質劣化を引き起こすことになる。それを補うためには暗部電位を高くする必要があるが、暗部電位を高くすると電界強度が高くなり、地肌汚れ等の画像欠陥を生じやすくさせるだけでなく、感光体の寿命をも著しく低下させることにつながる。さらに、この残留電位上昇の問題は、繰り返し使用により一層深刻な問題を与える。繰り返し使用によって感光体が疲労してくると、電荷輸送物質が分解あるいは変質してくると同時

に、電荷トラップサイトがさらに増加し、残留電位の著しい上昇を引き起こすことになる。この現象は画像濃度や階調性が低下することになり、結局、感光体の寿命を大幅に低下させることにつながる。

【0009】一方、導電性フィラーを含有させた場合には、残留電位上昇の影響は比較的小さくなるが、画像の輪郭がぼやける、所謂画像ボケが発生しやすくなり、画像品質への影響が強く現れる。これは、感光体の横方向への電荷の移動によると考えられており、特に、高温高湿下において顕著に発現する。すなわち、フィラーの絶縁性を高くすると画像ボケの影響が少なくなる一方で、残留電位の上昇が起こりやすくなり、フィラーの導電性を高くすると残留電位上昇の影響は少ないものの、横方向への電荷移動が起こりやすくなり、画像ボケが発生しやすくなる。従って、画像ボケが発生せず、かつ最小限の残留電位を維持することが必要である。

【0010】また、この画像ボケはフィラーだけに起因するものではなく、繰り返し使用による感光体表面の汚染による影響も非常に大きいことが知られている。外界の使用雰囲気、あるいは感光体を帯電させる際に発生するNO_xやオゾンガスは、電荷輸送物質や結着樹脂等を分解あるいは変質させるとともに、それによって生成した物質が感光体表面に付着することによって感光体表面が低抵抗化し、画像ボケが発生しやすくなる。従来の感光体は、耐久性が低く、繰り返し使用による感光体の摩耗量が多いことが逆に幸いし、感光体表面に付着した汚染物質や変質した電荷輸送物質が摩耗によって除去されたために、画像ボケが発生しにくかった。しかし、感光体の高耐久化を実現するためには、感光体の摩耗量を最小限にする必要があり、それに伴って画像ボケが発生しやすくなる新たな課題が生じることとなった。

【0011】従来技術においては、比較的残留電位の影響が少ない絶縁性の低いフィラーを用い、それによって発生する画像ボケに対しては、感光体を加熱するドラムヒーターを搭載する手段が主に用いられている。しかし、感光体を加熱することによって画像ボケの発生は抑制できるものの、ドラムヒーターを搭載するには感光体の径が大きくなければならないため、電子写真装置の小型化に伴って、現在主流となりつつある小径感光体には適用できず、小径感光体の高耐久化が困難とされていた。さらに、ドラムヒーターの搭載によって装置が大型にならざるを得ず、消費電力が顕著に増加する上、装置の立ち上げ時には多くの時間を要するなど、操作性から環境面に至るまで多くの課題を残しているのが実状であった。

【0012】以上のことから、感光体の高耐久化と高画質化を両立させるためには、感光体の耐摩耗性を向上させるだけでなく、残留電位の上昇や画像ボケの発生を抑制することが必要不可欠である。従来技術において、残留電位上昇を抑制させる方法としては、フィラーとして

含有される金属あるいは金属酸化物の平均粒径を0.3 μm以下にすることによって、保護層が実質的に透明となり、残留電位蓄積を抑制する方法が特開昭57-30846号公報に開示されている。この方法は、残留電位の増加を抑制する効果は認められるものの、その効果は不十分であり、課題を解決するには至っていないのが実状である。それは、フィラーを含有させた場合に引き起こされる残留電位の増加は、電荷発生効率よりもフィラーの存在による電荷トラップやフィラーの分散性に起因する可能性が高いことによる。フィラーの平均粒径が0.3 μm以上であっても分散性を高めることによって透明性を得ることが可能であるし、平均粒径が0.3 μm以下であってもフィラーがかなり凝集していれば膜の透明性は低下することになる。

【0013】また、保護層にフィラーとともに電荷輸送物質を含有させる方法により、機械的強度を備えつつ、残留電位増加を抑制させる方法が特開平4-281461号公報に開示されている。この手段は、電荷の移動度を向上させるのに効果を発揮し、残留電位を減少させるのに有効な方法である。しかし、フィラーが含有されたことによって引き起こされた残留電位の著しい増加は、フィラーの存在に起因する電荷トラップサイトの増加によるとすると、電荷の移動度を向上させて残留電位上昇を抑制させるには限界がある。従って、この方法だけでは、要求される耐久性を満足させるに至っていないのが実状であった。

【0014】残留電位上昇を抑制する別の手段としては、保護層中にLewis酸等を添加する方法（特開昭53-133444号公報）が開示され、保護層に有機プロトン酸を添加する方法（特開昭55-157748号公報）が開示され、電子受容性物質を含有させる方法（特開平2-4275号公報）が開示され、酸価が5 (mg KOH/g) 以下のワックスを含有させる方法（特開2000-66434号公報）が開示されている。これらの方法は、保護層/電荷輸送層界面での電荷の注入性を向上させ、また、保護層に低抵抗部分が形成されることにより、電荷が表面にまで到達しやすくなることに起因していると考えられている。この方法は、残留電位の低減効果は認められるが、それによって画像ボケを引き起こしやすくなり、画像への影響が顕著に現れる副作用を有する。また、その種類によってはフィラーの分散性の低下を引き起こしやすくなるため、その効果は十分ではなく、課題の解決に至っていないのが実状である。

【0015】高耐久化のためにフィラーを含有させた電子写真感光体において、高画質化を実現するための一つの手段として、前述の残留電位上昇や画像ボケの発生を抑制させると同時に、電荷の移動がフィラーによって妨げられることなく、感光体の表面まで直線的に到達させることが重要であることを見出した。それには、保護層中のフィラーの分散性が大きく影響する。フィラーが凝

集した状態では、注入された電荷が表面へ移動する際、フィラーによって移動が妨げられやすくなり、結果的にトナーにより形成されるドットが散った状態となって解像度が大きく低下する。また、フィラーを含む保護層を表面に設けた場合に、フィラーによって書き込み光が散乱され光透過性が低下する場合も、同様に解像度に大きな悪影響を与えることになるが、この光透過性に与える影響もまたフィラーの分散性と密接に関係している。

【0016】さらに、フィラーの分散性は耐摩耗性に対しても大きく影響し、フィラーが強い凝集を起こし、分散性に乏しい状態ではフィラーの保持能が小さいため、耐摩耗性が大きく低下したり、偏摩耗を起こしたりして、高耐久化及び高画質化に対し大きな悪影響を及ぼすことになる。また、フィラー分散性が乏しい場合には、分散液のフィラーの沈降性が促進されることによって、フィラー含有量が不均一となり、感光体の耐摩耗性や品質安定性が大幅に低下することになる。従って、高耐久化のためにフィラーを含有させた保護層を有する電子写真感光体において、同時に高画質化を実現するためには、保護層中のフィラー分散性を高めることが重要である。

【0017】保護層のフィラー分散性を向上させるためには、塗工分散液中のフィラー分散性を向上させることが重要である。塗工分散液の分散性が乏しい場合には、どのような塗工手段を用いても保護層中のフィラー分散性を改良することは難しい上に、フィラーの沈降性が促進されることにより、感光体の品質安定性が低下し、さらに分散液の寿命も大幅に低下することになる。

【0018】加えて、感光体の高耐久化と高画質化を両立させるためには、前述のとおり、 NO_x やオゾンガスによる感光体表面の汚染を抑制することが重要である。 NO_x やオゾンガスによる影響は、画像ボケの発生だけでなく、帯電低下や感度低下、さらに耐摩耗性の低下にまで及び、高耐久化に対して大きな障害となっている。前述のとおり、これらの影響は NO_x やオゾンガスによって電荷輸送物質や結着樹脂等が分解あるいは変質され、感光体表面が汚染されたりすることが主要な原因として考えられている。

【0019】これらの従来技術における抑制方法としては、感光体表面を研磨する方法（特開平2-52373号公報、特開平3-92822号公報）が開示され、感光層上にフッ素系樹脂粉体を含有させる方法（特開平2-67566号公報、特開平2-189550号公報、特開平2-189551号公報）が開示され、感光体表面層に滑材粉体を含有させる方法（特開平1-284857号公報、特開平1-285949号公報、特開平4-21855号公報）が開示され、感光体を加熱する方法（特開平1-191883号公報、特開平1-206386号公報、特開平1-233474号公報）等が開示されている。しかし、これらの方法は、耐久性の低下

を招いたり、画像ボケが発生しやすくなったり、感度の低下あるいは膜質の低下を引き起こし、高耐久化と高画質化の両立という課題に対しては満足される方法とはいえない。

【0020】また、感光層に酸化防止剤を含有させる方法（特開昭59-136744号公報、特開平2-64549号公報、特開平2-64550号公報、特開平8-292585号公報等）が開示されている。この方法は、酸化防止剤によっては大きな効果を発揮するが、単に酸化防止剤を添加するだけでは、ほとんどの場合、残留電位の上昇を引き起こすため、高画質化に対し十分な効果が発揮されない場合が多い。また、酸化防止剤にはそれぞれの機能を有するため、それらを混合することによって相乗効果が得られる場合があるが、酸化防止剤間で相互作用を引き起こす場合が多く、その場合は、酸化防止剤本来の機能が得られなくなる場合がある。

【0021】一方、電荷輸送層を複数層に分割し、電荷輸送物質の濃度を表面側の電荷輸送層の方に低く設定する方法（特開平11-288128号公報）が開示されている。この方法は、耐コロナ性の向上を目的としているが、フィラーが含有された最表面層において電荷輸送物質の濃度を低下させる場合は、1~2 μm 程度の薄い層でなければ残留電位上昇の影響が顕著に発現することになり、課題の解決には至っていない。また、保護層より導電性支持体側に有する電荷輸送層を複数層とし、保護層と電荷輸送層との界面付近に電荷輸送物質や酸化防止剤を多く含有させる方法（特開平3-31846号公報、特開平3-31856号公報）が開示されている。この方法は、保護層が真空薄膜である上、オゾン等の活性ガスが保護層を通過した場合の電荷輸送層の劣化に対処するものであり、最表面の保護層に対する記述がされていないが、本発明においては、活性ガスによる構成材料の分解あるいは変質の影響は、最表面層領域が最も強いことから最表面の保護層で対処しようとするものであり、その構成及びその効果が大きく異なるものである。従って、従来技術では、効果が不十分であったり副作用の影響が大きかったりする場合がほとんどであり、高耐久化と高画質化の両立に対し満足される方法が見出されていないのが実状であった。

【0022】以上を要するに、感光体の高耐久化のためには、耐摩耗性を向上させることが必要不可欠であるが、高耐久化と同時に高画質化を実現させるためには、残留電位上昇の抑制、画像ボケの抑制、さらには保護層中のフィラー分散性の向上等が必要である。さらに、繰り返し使用によっても残留電位上昇が少なく、 NO_x やオゾンガスに対する影響を最小限にすることが高耐久化において非常に重要である。しかし、それらを同時に解決できる有効な手段は見出されておらず、高耐久化と高画質化の両立に大きな課題を残しているのが実状であった。それらの影響を軽減させるために、最終的にドラム

ヒーターを搭載する手段が用いられることによって、装置の小型化や消費電力の低減に対しても大きな障害となっていた。さらに、最も耐久性が必要とされる小径感光体では、その手段が適用しにくいこともあり、高耐久化と高画質化を両立した感光体の開発が熱望されていた。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高耐久性を有し、かつ残留電位上昇、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、長期間の繰り返し使用に対しても高画質画像が安定に得られる感光体及びその製造方法を提供することにある。また、それらの感光体を用いることにより、感光体の交換が不要で、かつ高速印刷あるいは感光体の小径化に伴う装置の小型化を実現し、長期使用においても高画質画像が安定に得られる電子写真方法、電子写真装置、ならびに電子写真装置用プロセスカートリッジを提供することにある。

【0024】

【課題を解決しようとする手段】電子写真感光体の高耐久化を実現するために、感光体の最表面にフィラーを含有させた層を形成することが有効であることは知られているが、残留電位の上昇や画像ボケの発生等、画質劣化を引き起こす副作用を有する。これは、含有されるフィラーによって電荷トラップサイトが増加したり、外界の水の影響を受けやすくなったり、電荷移動あるいは光透過の妨げとなることによって主に引き起こされると考えられている。これらの影響を軽減させるためには、フィラーの物性だけでなく、フィラーの分散性を向上させることが必要である。また、長期間の繰り返し使用時には、感光体が外界の雰囲気や帯電の際に発生するNO_xやオゾンガスに曝されることにより、解像度が大幅に低下する。高耐久化及び高画質化を両立する感光体を得るためには、これらの影響をも同時に抑制させなければ課題を解決したことにはならない。これらの活性ガスの影響は、感光体の表面部分が最も強く、また、活性ガスによる画像への影響は、特に、感光体の表面部分に存在する電荷輸送物質や結着樹脂、分散剤等の分解や変質が原

因の一つとして考えられている。従って、他の特性に影響を与えずにそれらの影響を抑制したり、NO_xやオゾンに影響を受けやすい材料の含有量を低減させたりすることができれば、活性ガスによる画像への影響を軽減することが可能となる。しかし、従来方法では、残留電位上昇を引き起こす場合がほとんどであり、十分な対策がなされていないのが実状であった。そこで、本発明においては、以下の構成要件を満足することにより、高耐久性と高画質化の両立を可能とし、繰り返し使用に対しても高画質画像を安定に得られる電子写真感光体並びにその製造方法を提供し、また、繰り返し使用においても高画質画像を安定に得られる電子写真方法、電子写真装置、ならびに電子写真装置用プロセスカートリッジを提供することによって本発明を完成するに至った。

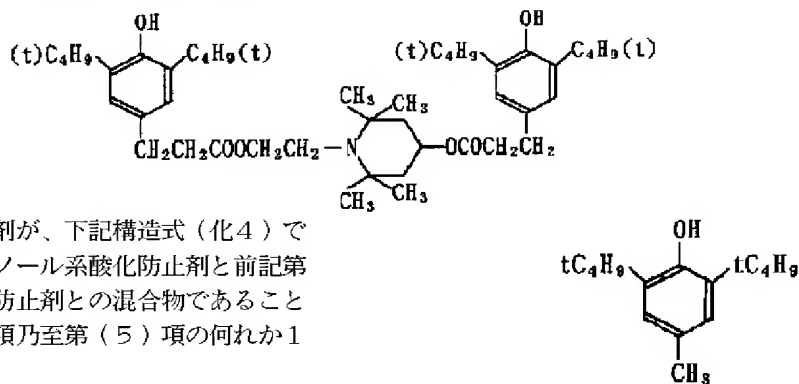
【0025】すなわち、上記課題は、本発明の(1)

「導電性支持体上に少なくとも電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層上にフィラー、分散剤及び少なくとも二種の酸化防止剤を含有した保護層を有することを特徴とする電子写真感光体」、(2)「前記感光層が、少なくとも電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層との積層構成からなることを特徴とする前記第(1)項に記載の電子写真感光体」、

(3)「前記酸化防止剤が、ヒンダードフェノール誘導体及びヒンダードアミン誘導体から選択される少なくとも二種の混合物であることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の電子写真感光体」、(4)「前記酸化防止剤の少なくとも一種が、同一分子内にヒンダードフェノール構造とヒンダードアミン構造とを有する化合物であることを特徴とする前記第(3)項に記載の電子写真感光体」、(5)「前記酸化防止剤の少なくとも一種が、下記構造式(化3)で表わされる化合物であることを特徴とする前記第(4)項に記載の電子写真感光体、

【0026】

【化3】



」、(6)「前記酸化防止剤が、下記構造式(化4)で表わされるヒンダードフェノール系酸化防止剤と前記第(5)項に記載された酸化防止剤との混合物であることを特徴とする前記第(3)項乃至第(5)項の何れか1に記載の電子写真感光体、

【0027】

【化4】

」、(7)「前記酸化防止剤において、保護層に含有される酸化防止剤の濃度が保護層の最表面領域において最

も高くなる濃度変化を有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(8)「前記酸化防止剤において、該酸化防止剤の濃度が保護層/感光層の界面より最表面側の方に、連続的に高くなる濃度勾配を有することを特徴とする前記第(7)項に記載の電子写真感光体」、(9)「前記分散剤が、 $10 \sim 400$ (mg KOH/g) の酸価を有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(10)「前記分散剤が、少なくとも一つのカルボキシル基を構造中に含有する有機化合物であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(11)「前記分散剤が、ポリカルボン酸誘導体であることを特徴とする前記第(10)項に記載の電子写真感光体」、(12)「前記分散剤の含有量をA、前記分散剤の酸価をB、前記フィラーの含有量をCとしたときに、A、B及びCが、下記の関係式を満たすことを特徴とする前記第(1)項乃至第(11)項の何れか1に記載の電子写真感光体、

【数3】 $0.1 \leq (A \times B) / C \leq 20$ 」、

(13)「前記分散剤の濃度が、保護層の最表面領域において最も低くなる濃度変化を有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(12)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(14)「前記分散剤の濃度が、保護層/感光層の界面より最表面側の方に、連続的に低くなる濃度勾配を有することを特徴とする前記第(13)項に記載の電子写真感光体」、(15)「前記フィラーが、少なくとも1種の無機顔料であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(16)「前記フィラーが、少なくとも1種の金属酸化物であることを特徴とする前記第(15)項に記載の電子写真感光体」、(17)「前記少なくとも1種の無機顔料もしくは金属酸化物のpHが、5以上であることを特徴とする前記第(15)項又は第(16)項に記載の電子写真感光体」、(18)「前記少なくとも1種の無機顔料もしくは金属酸化物の誘電率が、5以上であることを特徴とする前記第(15)項乃至第(17)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(19)「前記少なくとも1種の無機顔料もしくは金属酸化物が、少なくとも1種の表面処理剤で表面処理を施していることを特徴とする前記第(15)項乃至第(18)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(20)「前記表面処理が施された無機顔料もしくは金属酸化物において、表面処理剤が少なくともチタネート系カップリング剤、高級脂肪酸もしくは高級脂肪酸金属塩であることを特徴とする前記第(19)項に記載の電子写真感光体」、(21)「前記表面処理が施された無機顔料もしくは金属酸化物において、表面処理量が $2 \sim 30$ wt %であることを特徴とする前記第(19)項又は第(20)項に記載の電子写真感光体」、(22)「前記フィ

ラーの平均一次粒径が、 $0.01 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(21)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(23)「前記保護層に、少なくとも1種の電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(22)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(24)「前記電荷輸送物質のイオン化ポテンシャル I_p と、保護層よりも導電性支持体側に形成される電荷輸送層に含有される電荷輸送物質のそれとの間に下記の関係式が成り立つことを特徴とする前記第(23)項に記載の電子写真感光体、

【数4】 保護層に含有される電荷輸送物質の $I_p \leq$ 電荷輸送層に含有される電荷輸送物の I_p 」、

(25)「前記電荷輸送物質において、保護層に含有される電荷輸送物質の濃度が保護層の最表面領域において最も低くなる濃度変化を有することを特徴とする前記第(23)項又は第(24)項に記載の電子写真感光体」、(26)「前記電荷輸送物質において、該電荷輸送物質の濃度が保護層/感光層の界面より最表面側の方に、連続的に低くなる濃度勾配を有することを特徴とする前記第(25)項に記載の電子写真感光体」、(27)「前記電荷輸送物質として、高分子電荷輸送物質をすべてに、あるいは一部に含有することを特徴とする前記第(23)項乃至第(26)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(28)「前記保護層に結着樹脂が含有される場合であって、該結着樹脂が、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂のいずれか、あるいはそれらが2種以上混合されて含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(27)項の何れか1に記載の電子写真感光体」、(29)「前記結着樹脂がポリマーアロイであって、少なくともそれがポリエチレンテレフタレートとのポリマーアロイであることを特徴とする前記第(28)項に記載の電子写真感光体」、(30)「前記結着樹脂において、酸価が $10 \sim 400$ (mg KOH/g) の樹脂をすべてに、あるいは一部に含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(29)項の何れか1に記載の電子写真感光体」により達成される。

【0028】また、上記課題は、本発明の(31)「前記保護層の形成方法としてスプレー塗工法を用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(30)項の何れか1に記載の電子写真感光体の製造方法」、(32)「前記保護層の形成方法において、含有材料の濃度が異なる複数の分散液を用いて、保護層を順に積層させることにより保護層に濃度変化を与えることを特徴とする前記第(31)項に記載の電子写真感光体の製造方法」、(33)「前記保護層の形成方法において、含有材料の濃度が異なる複数の分散液を、複数のスプレーガンを用いて時間差を設けながら同時に塗工を行ない、保護層に濃度変化を与えることを特徴とする前記第(32)項に記載の電子写真感光体の製造方法」、(34)「電子写真感

光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写が繰り返し行なわれる電子写真方法において、該電子写真感光体が前記第(1)項乃至第(30)項の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真方法」、(35)「電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行ない、かつ画像露光の際にはLDあるいはLED等によって感光体上に静電潜像の書き込みが行なわれる、所謂デジタル方式の電子写真方法において、該電子写真感光体が前記第(1)項乃至第(30)項の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真方法」により達成される。

【0029】また、上記課題は、本発明の(36)「少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が前記第(1)項乃至第(30)項の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置」、(37)「少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置において、画像露光手段にLDあるいはLED等を使用することによって感光体上に静電潜像の書き込みが行なわれる、所謂デジタル方式の電子写真装置であって、該電子写真感光体が前記第(1)項乃至第(30)項の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置」、(38)「前記電子写真装置の帯電手段としてローラー状の帯電部材を用いることを特徴とする前記第(36)項又は第(37)項に記載の電子写真装置」、(39)「前記帯電部材と感光体とが画像形成領域において非接触であることを特徴とする前記第(38)項に記載の電子写真装置」、(40)「直流成分に交流成分を重畳し感光体に帯電を与えることを特徴とする前記第(38)項又は第(39)項に記載の電子写真装置」、(41)「前記感光体表面に潤滑性物質を付着させる手段を有することを特徴とする前記第(36)項又は第(37)項に記載の電子写真装置」、(42)「前記電子写真装置において、感光体上の潜像を現像する際に用いられる現像剤に、少なくとも一種の潤滑性物質が含有された現像剤を用いて現像することにより、感光体表面に該潤滑性物質を付着させることを特徴とする前記第(41)項記載の電子写真装置」、(43)「前記潤滑性物質を外部より感光体表面に接触させることによって、感光体表面に該潤滑性物質を付着させることを特徴とする前記第(41)項に記載の電子写真装置」、(44)「少なくとも一種の潤滑性物質がステアリン酸亜鉛であることを特徴とする前記第(41)項乃至第(43)項のいずれか1に記載の電子写真装置」、(45)「少なくとも一種の潤滑性物質がフッ素含有化合物であることを特徴とする前記第(41)項乃至第(43)項のいずれか1に記載の電子写真装置」により達成される。

【0030】また、上記課題は、本発明の(46)「少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が前記第(1)項乃至第(30)項の何れか1に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ」、(47)「少なくとも前記第(38)項乃至第(45)項のいずれか1に記載の手段を備えたことを特徴とする前記第(46)項に記載の電子写真装置用プロセスカートリッジ」により達成される。

【0031】電子写真感光体の表面に形成される保護層にフィラーが含有された高耐久性を有する電子写真感光体は、耐摩耗性を向上させる上で有効であることが知られているが、副作用として残留電位の上昇、画像ボケの発生、解像度の低下等、画質への影響が避けられず、高耐久化と高画質化を両立させることは困難とされている。これは、画像ボケと残留電位との間にはトレードオフの関係があることが問題の解決を困難にしている。

【0032】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、保護層に含有されるフィラーには耐摩耗性に対して有効な無機フィラーを用い、さらにその中でも絶縁性の高いフィラーを用いることによって画像ボケの発生を抑制し、それによって引き起こされる残留電位上昇の抑制に対しては、分散剤の添加によってフィラーの分散性を向上させ、かつフィラーの電荷トラップサイトを減少させることによって達成することが可能となった。

【0033】保護層中に含有されるフィラーが脱凝集され、分散性が良好である場合には、保護層に注入された電荷が表面まで到達しやすくなるため、残留電位上昇を抑制できるだけでなく、トナーによって形成されるドット再現性がより忠実となり、高解像度の画像を得ることが可能となる。一方、フィラーが極度の凝集状態にある場合には、フィラーによって電荷の移動が妨げられ、電荷移動の直進性が低下することによって解像度が低下するだけでなく、電荷がトラップされやすくなり、結果的に画像ボケの発生や残留電位を増加させる。

【0034】フィラーの凝集は、有機溶媒や結着樹脂等との親和性が低い無機(親水性)フィラーの方が起こりやすい。その場合、フィラー分散性を向上させるためには、フィラーを表面処理させる方法の他、本発明において見出されたカルボキシル基を構造中に有する有機化合物を分散剤として添加することによって、無機フィラーと有機溶剤や結着樹脂等との親和性を高めることが可能となり、結果的にフィラー分散性を高める効果を有する。さらに、上記分散剤はそれ自身で、分散性を高める効果を持つが故に電荷トラップサイトを減少させる効果も有し、また分散剤自身が適当な酸価を有することによって、残留電位を低減させる相乗効果を得ることができる。この方法により保護層全体のフィラー分散性を向上させた効果は、単に残留電位上昇を抑制するだけに留まらず、トナーによって形成されるドットの散りが少な

く、より忠実なドット再現が可能となった上に、書き込み光の透過率の均一化により、画像濃度ムラの発生が防止されたことによって一層の高画質化が実現できた。また、繰り返し使用時の耐摩耗性の向上や偏摩耗の抑制が実現できたことにより高画質画像を長期にわたり得ることが可能となった。さらに、フィラーの分散性を向上させたことによって、異常画像の発生の抑制や塗膜欠陥の発生を防止し、分散液の高寿命化や高安定化をも実現できる等、多方面に亘る効果をも併せ持っている。

【0035】上記の方法によって、画質劣化に及ぼす感光体の内部的な要因については改善され、耐摩耗性を維持しつつ高画質化が実現されたが、外部的な要因、すなわち外界雰囲気の影響や帯電する際に発生する NO_x 、あるいはオゾンガスによる解像度低下や帯電低下等の影響を抑制しないことには、高耐久化と高画質化を両立させたことにはならない。 NO_x やオゾンガスによる画像への影響は、感光体の最表面に位置する保護層に含有される電荷輸送物質や結着樹脂、分散剤等の分解や変質、あるいはそれによって引き起こされる感光体表面の汚染によって低抵抗化することがその発生原因の一つとして考えられており、それらの影響は感光体の最表面側が最も強く、層内部へとその影響が拡散されていく傾向がある。

【0036】これらの影響に対しては、酸化防止剤を添加することによって電荷輸送物質、結着樹脂、分散剤等の材料の分解や変質を抑制させる方法が有効であることが知られているが、単に酸化防止剤を添加するだけでは残留電位の著しい上昇を引き起こすため、高画質化に対し十分な効果が発揮されるに至っていない。酸化防止剤の添加による残留電位の上昇は、それらの添加量に依存しているため、画像ボケの発生と残留電位上昇とがトレードオフの関係となり、十分な添加量を加えることが難しく、画質に対して十分な効果が得られていないのが実状であった。また、感光体の多種多様な課題に対しては、それぞれの課題に対して有効な酸化防止剤を混合して添加することが好ましいが、多くの場合、酸化防止剤同士あるいは酸化防止剤と他の材料間における相互作用によって、互いに本来の機能を損なう場合が多く、十分な特性が得られないばかりか悪影響を及ぼす場合が多い。一方、保護層に含有される NO_x やオゾンの影響を受けやすい電荷輸送物質や分散剤等の含有量を低減させることによって、これらの NO_x やオゾンによる画質劣化を軽減させることが可能である。しかし、保護層全体において、電荷輸送物質や分散剤の含有量を減少させると、残留電位上昇の影響が顕著に現れることになり、画質劣化を促進させてしまうことになっていた。

【0037】そこで、本発明においては、上記の外部的な要因に対しては、ヒンダードフェノール誘導体あるいはヒンダードアミン誘導体から選択される酸化防止剤を混合させることによって、酸化防止剤同士及び酸化防止

剤と分散剤との相互作用の影響を回避し、酸化防止剤あるいは分散剤本来の機能を発揮させることが可能となった。さらに、 NO_x やオゾンに対し抑制効果がある酸化防止剤の濃度を保護層の最表面側により高くなるように濃度変化を与えることによって、 NO_x やオゾンによる影響を可能な限り表面部分で抑制し、層内部への拡散を抑える構成とした。また、 NO_x やオゾンによって影響を受けやすい電荷輸送物質や分散剤については、これらの濃度を保護層の最表面側により低くなるような濃度変化を与えることによって、残留電位に大きな影響を与えずに、画質劣化に与える影響を軽減させることが可能となった。

【0038】このように、感光体の内部的な影響によって発生する種々の画像劣化要因に対しては、分散剤を添加し絶縁性の高いフィラーの分散性を向上させることによって抑制し、 NO_x やオゾンガス等による感光体の外部的な影響によって発生する画像劣化要因に対しては、保護層に特定の酸化防止剤を混合して含有することによって相互作用を減少させるとともに相乗効果を得ることが可能となった。さらに、保護層に含有される酸化防止剤や分散剤や電荷輸送物質に濃度変化あるいは濃度勾配を与えることによって、残留電位に対しては大きな影響を与えずに、 NO_x やオゾンによる影響を軽減することが可能となった。これらの方法によって、高耐久化と高画質化の両立を可能とする電子写真感光体、並びにそれを用いた電子写真方法、電子写真装置、電子写真装置用プロセスカートリッジを得ることが可能となった。

【0039】

【発明の実施の形態】以下、本発明に用いられる電子写真感光体を図面に沿って説明する。図1は、本発明の電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光層(33)が設けられている。さらに、その上にフィラー、分散剤及び少なくとも二種の酸化防止剤を含有する保護層(39)が複数積層されてなる。図2は、導電性支持体(31)上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層(37)とが積層された構成をとっている。さらに、その上にフィラー、分散剤及び少なくとも二種の酸化防止剤を含有する保護層(39)が複数積層されてなる。図3は、導電性支持体(31)上に、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層(37)と電荷発生物質を主成分とする電荷発生層(35)とが積層された構成をとっている。さらに、その上にフィラー、分散剤及び少なくとも二種の酸化防止剤を含有する保護層(39)が複数積層されてなる。

【0040】導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属

酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

【0041】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明の導電性支持体(31)として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0042】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、ポリテトラフロロエチレン系フッ素樹脂などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体(31)として良好に用いることができる。

【0043】次に、感光層について説明する。感光層は単層でも積層でもよいが、先ず電荷発生層(35)と電荷輸送層(37)で構成される積層構成の場合から述べる。電荷発生層(35)は、電荷発生物質を主成分とする層であり、電荷発生物質や結着樹脂等を適当な溶剤に分散ないし溶解し、これを導電性支持体上あるいは下引き層上に塗布、乾燥することにより形成できる。電荷発生層(35)は、電荷発生物質、溶媒及び結着樹脂を主成分とするが、その中には、増感剤、分散剤、界面活性剤、シリコーンオイル等のいかなる添加剤が含まれていてもよい。

【0044】電荷発生層(35)には、公知の電荷発生物質をすべて用いることが可能であり、その代表として、チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、銅フタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、非対称ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料等のアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、インジゴ顔料、ピロロピロール顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクエアリウム顔料等、公知の材料が挙げられ、これらは有用に用いられる。また、これら電荷発生物質は単独でも、2種以上混合して用いることも可能である。

【0045】電荷発生層(35)は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0046】必要に応じて電荷発生層(35)に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンゼン、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。結着樹脂の添加は、分散前あるいは分散後どちらでも構わない。

【0047】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0048】塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層(35)の膜厚は、0.01~5 μ m程度が適当であり、好ましくは0.1~2 μ mである。

【0049】電荷輸送層(37)は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。ま

た、必要により単独あるいは2種以上の可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤、滑材等を添加することが可能であり有用である。

【0050】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0051】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- α -カルバゾールエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0052】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0053】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は解像度や応答性の点から、25 μ m以下とすることが好ましい。下限値に関しては、使用するシステム（特に帯電電位等）に異なるが、5 μ m以上が好ましい。

【0054】ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、

モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。これらは単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。

【0055】次に感光層が単層構成(33)の場合について述べる。感光層は、前述の電荷発生物質、電荷輸送物質、結着樹脂等を適当な溶剤に分散し、これを導電性支持体上に塗工及び乾燥することによって形成される。感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤、滑剤等の各種添加剤を添加することもできる。電荷発生物質及び電荷輸送物質は、電荷発生層(35)及び電荷輸送層(37)で挙げた材料を使用することが可能である。また、結着樹脂としては、先に電荷輸送層(37)で挙げた結着樹脂のほかに、電荷発生層(35)で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。もちろん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用できる。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0~190重量部が好ましく、さらに好ましくは50~150重量部である。感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン等の溶媒を用いて分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート等の方法を用いて塗工し、乾燥することによって形成できる。感光層の膜厚は、5~25 μ m程度が適当である。

【0056】上記感光層の上に、耐久性の向上を目的としてフィラー、酸化防止剤、分散剤及び結着樹脂、電荷輸送物質等を適当な溶媒に分散あるいは溶解し、塗布することによって、保護層(39)が形成される。

【0057】前記保護層には、耐摩耗性を向上させる目的でフィラー材料が添加される。フィラーは主に有機フィラーと無機フィラーとに分類され、有機フィラー材料としては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、 α -カーボン粉末等が挙げられ、無機フィラー材料としては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、シリカ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化カルシウム、アンチモンをドーパした酸化錫、錫をドーパした酸化インジウム等の金属酸化物、フッ化錫、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム等の金属フッ化物、チタン酸カリウム、窒化硼素などの無機材料が挙げられる。これらのフィラーの中で、フィラーの硬度の点から無機材料を用いることが耐摩耗性の向上に対し有利である。

【0058】画像ボケが発生しにくいフィラーとしては、電気絶縁性が高いフィラーが好ましく、その中でも

フィラーのpHが5以上を示すものやフィラーの誘電率が5以上を示すものが特に有効であり、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が特に有効に使用できる。また、pHが5以上のフィラーあるいは誘電率が5以上のフィラーを単独で使用することはもちろん、pHが5以下のフィラーとpHが5以上のフィラーとを2種類以上を混合したり、誘電率が5以下のフィラーと誘電率が5以上のフィラーとを2種類以上混合したりして用いることも可能である。なお、前記pHは顔料の水性混濁液において測定したものであり、その方法はJIS K 5101/26に記載されている。顔料の水性混濁液のpHは、顔料作製時に表面に付着する酸に影響するものであり、それは顔料の種類や作製方法によって異なる。したがって、pHが低い場合には顔料表面に残存する酸の量が多い場合があり、画像ボケ等に大きな影響を及ぼすことがあることから、pHが高い方が好ましく、pHが5以上であることがより好ましい。これらのフィラーの中でも高い絶縁性を有し、熱安定性が高い上に、耐摩耗性が高い六方細密構造である α 型アルミナは、画像ボケの抑制や耐摩耗性の向上の点から特に有用である。

【0059】フィラーの平均一次粒径は、0.01～0.5 μ mであることが、保護層の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。フィラーの平均一次粒径が0.01 μ m以下の場合には、フィラーの凝集や分散性の低下から耐摩耗性の低下を引き起こし、0.5 μ m以上の場合には、フィラーの沈降性が促進されたり、その感光体によって得られる画像に異常画像が発生したりする可能性がある。

【0060】また、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることがフィラーの分散性の面から好ましい。フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇だけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下や偏摩耗の増加をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤すべてを使用することができるが、フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。例えば、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸またはステアリン酸アルミニウム等の金属塩等、あるいはこれらの混合処理や、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、シリコン、あるいはこれらの混合処理がフィラーの分散性及び画像ボケの点から好ましい。シランカップリング剤による単独処理は、特に高温高温時における画像ボケの影響が強くなるが、上記の表面処理剤とシランカップリング剤との混合処理を施すことによりその影響を軽減できる場合がある。表面処理量については、用いるフィラーの平均一次粒径によって異なるが、2～30wt%が

適しており、3～20wt%がより好ましい。表面処理量がこれよりも少ないとフィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の上昇を引き起こす。また、フィラーの絶縁性が低くそのままでは画像ボケが発生しやすい場合であっても、これらの表面処理によって絶縁性を高め、画像ボケの影響を低減させることも可能である。

【0061】これらのフィラーが含有されることによって、耐摩耗性の向上と同時に、高温高温時の画像ボケの影響を軽減することが可能となるが、残留電位上昇の影響が増加することになる。この残留電位上昇を抑制するためには、カルボキシル基を構造中に有する有機化合物を分散剤として添加することにより、分散性の向上や電荷トラップサイトの低減を実現することによって可能となる。

【0062】本発明における分散剤は、公知の分散剤を使用することが可能であるが、カルボキシル基をポリマーあるいはコポリマー中に少なくとも一つ含む構造を有する有機化合物が好ましく、特にポリカルボン酸誘導体がより好ましい。分散剤におけるカルボン酸部位は酸価を与えるとともに、分散性を高める重要な役割を果たしている。前述のとおり、親水性の無機フィラーは有機溶剤や結着樹脂との親和性が低く、そのままでは上手く分散できない。しかし、本発明における上記分散剤は、カルボン酸部位では無機フィラーとの親和性が高く、その他のポリマー部位では結着樹脂や有機溶剤との親和性が高いため、分散剤を介して無機フィラーと有機溶剤や結着樹脂との親和性を高めることが可能となる。これによって、フィラーの分散性を大幅に高めることが可能となる。さらに、上記分散剤は、一つのカルボキシル基を有するものであっても効果は認められるが、より多くのカルボキシル基を有するポリカルボン酸誘導体の方が、フィラーの分散性の向上や残留電位の低減等において有効である。その場合、分散剤とフィラーとの親和性がより高まるだけでなく、分散剤同士においても親和性が持てることにより、フィラーの分散性を向上させると同時に、フィラーの沈降をも抑制する効果を有し、分散安定性を高める効果を得ることが可能となる。

【0063】残留電位低減効果を得るためには、分散剤が10～400(mg KOH/g)の酸価を有することによって、より高い効果を得ることが可能となる。なお、酸価とは1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数で定義される。分散剤の酸価としては、10～400mg KOH/gが好ましく、より好ましくは30～200mg KOH/gが適している。酸価が必要以上に高いと抵抗が下がりが過ぎて画像ボケの影響が大きくなり、酸価が低すぎると残留電位の低減効果が不十分となる。分散剤の酸価はその添加量とのバランスにより決めることが必要である。分散剤の酸価は、残留電位低減効果に直接影響するもので

はなく、用いる分散剤の構造あるいは分子量、フィラーの種類や分散性等によっても大きく影響される。また、これらの分散剤は二種以上の混合物であってもよく、これらの材料と有機脂肪酸とを混合させて用いることによって、残留電位の低減効果が高まることもある。また、保護層と感光層との界面付近は残留電位に与える影響が大きいことから、本発明における保護層においては、表面側よりも導電性支持体側により酸価が高い材料を含有させることも可能であり、残留電位上昇の抑制において有用である。

【0064】上記分散剤の添加量としては、用いる分散剤の酸価によって下記の関係式を満たすことが好ましいが、

【0065】

【数5】 $0.1 \leq (\text{分散剤の添加量} \times \text{分散剤の酸価}) / (\text{フィラーの添加量}) \leq 20$

【0066】必要最小量に設定することがより好ましい。添加量を必要以上に多くすると、画像ボケの影響が強くなり、添加量が少なすぎると分散性の向上や残留電位の低減効果が十分に発揮されなくなり、異常画像の発生を引き起こすことになる。また、本発明においては、保護層に含有される分散剤の濃度が保護層の最表面領域において最も低くなる濃度変化を与えることにより、残留電位にはほとんど影響を与えずにNO_xやオゾンによる解像度低下あるいは帯電低下の影響を軽減することが可能となる。特に、分散剤の濃度が保護層／感光層の界面より最表面側へ向かうに従い、連続的に低くなるように濃度勾配を与える方が好ましく、残留電位上昇への影響がより軽減される。本発明における分散剤は、酸価を有するが故に残留電位を低減する効果が高くなるが、それはNO_xやオゾンガスによる解像度低下の影響を増大させる恐れがある。しかし、それを回避するために保護層全体に分散剤の濃度を低下させると残留電位の上昇が顕著に発生し、画質劣化を増大させることになる。本発明において、NO_xやオゾンガスによって強い影響を受ける領域は、感光体の最表面領域であることから、特に保護層の表面より少なくとも1μm、好ましくは2μm程度までの領域において、分散剤の濃度を低減させることにより、NO_xやオゾンによる画質劣化の影響を大幅に抑制することが可能となった。その上、分散剤の濃度が最も低い領域が感光体の最表面領域であり、かつその領域が2μm以下の薄い厚さであれば残留電位に与える影響が非常に小さくなることが確認された。従って、本発明において、分散剤の濃度が保護層の最表面領域において最も低くなる濃度変化を有する構成、好ましくは保護層／感光層界面から最表面へ向かい、分散剤の濃度が連続的に減少するような濃度勾配を有する構成にすることにより、残留電位に対しては大きな影響を与えずにNO_xやオゾンによる画質劣化の影響を抑制することが可能となった。

【0067】前記保護層に含有される結着樹脂には、前述の電荷輸送層(37)に用いられる結着樹脂をすべて使用することが可能であるが、結着樹脂によってもフィラー分散性が影響されるため、フィラー分散性に悪影響を与えないことが重要である。また、酸価を有する樹脂は、残留電位を低減させる上でも有用な場合があり、結着樹脂としてすべてに、あるいは他の結着樹脂と混合させて一部に添加して使用することが可能である。使用可能な樹脂の一例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル酸やメタクリル酸を用いた各種共重合体、スチレンアクリル共重合体、ポリアリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、エポキシ樹脂、ABS樹脂、ACS樹脂、オレフィンービニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリール樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、AS樹脂、ブタジエーンスチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂あるいは共重合体等が挙げられる。また、これらの材料は2種以上混合して用いることが可能である。

【0068】また、結着樹脂は画像ボケに対しても大きな影響を与え、耐NO_x性あるいは耐オゾン性の高い結着樹脂を使用することは、画像ボケを抑制するだけでなく、耐摩耗性をも向上させる効果を有する。それらの結着樹脂としてはポリマーアロイも有効に使用することが可能であり、少なくともポリエチレンテレフタレートとのポリマーアロイは画像ボケ抑制効果が高く有用である。

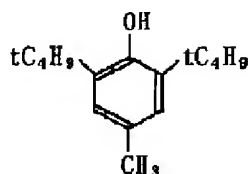
【0069】本発明における前記保護層に含有される酸化防止剤には、フェノール系化合物類、ヒンダードフェノール系化合物類、ヒンダードアミン系化合物類、パラフェニレンジアミン類、ハイドロキノン類、有機硫黄化合物類、有機リン化合物類、ベンゾフェノン類、サルシレート類、ベンゾトリアゾール類、クエンチャー(金属錯塩系)等、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加剤がすべて含まれる。しかし、これらの酸化防止剤等の中には添加によって残留電位上昇を引き起こす傾向が強く見られるものがある。これらの酸化防止剤の中で、NO_xやオゾンガスによる画像ボケあるいは帯電低下、感度低下等に対し効果が大きなものとしては、特にヒンダードフェノール系化合物及びヒンダードアミン系化合物が有用であることが知られている。

【0070】本発明に用いられるヒンダードフェノール系化合物としては、少なくとも一つ以上のフェノール構造を含む化合物であり、かつフェノール構造における水酸基の両方のオルト位が嵩高な基で置換されている化合

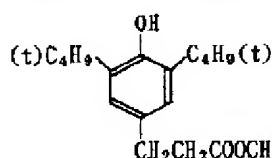
物である。嵩高な基とは、炭素数が3以上の有機基であり、特に、イソプロピル基やtert-ブチル基のものが有効に使用できる。これらのヒンダードフェノール系化合物の中でも、下記構造式(化5)で表わされる

【0071】

【化5】



2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールは、残留電位上昇の影響が比較的少なく、特に、NO_xやオゾンガスによる帯電低下、感度低下の抑制に対して効果を発揮する。それに対し、嵩高な基がフェノール構造の一



1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジンは、特にNO_xやオゾンガスによる画像ボケの抑制に対し非常に有効である。

【0074】このように、酸化防止剤の種類によって種々の効果が得られることから、それらを混合させて相乗効果を得ることが可能であるが、酸化防止剤の組合せによっては、相互作用により各々の酸化防止剤の機能が失われたり、NO_xやオゾンによる影響を増大させるだけでなく、残留電位上昇や帯電低下が一層悪化したり、分散液の変色あるいはフィラーの再凝集等が発生したりして、問題を拡大させる恐れがある。また、これらの相互作用は、酸化防止剤同士に限ったことではない。分散液にフィラーや酸化防止剤と一緒に添加されている分散剤は、酸価を有するが故にこれらの酸化防止剤と相互作用を起こし、各々の機能を損なう恐れがあった。特に、上記構造式(化6)で表わされる1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジンは塩基性であることから、酸価を有する分散剤とは相互作用を引き起こしやすい状況にあった。

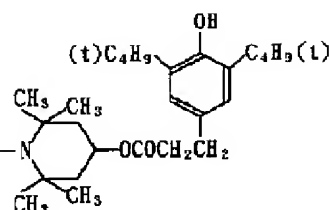
【0075】しかし、本発明においては、上記構造式(化5)で表わされる2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールと上記構造式(化6)で表わされる1-

方のオルト位にしか置換されていないレスヒンダードフェノールやセミヒンダードフェノールの場合は、帯電低下や感度低下の抑制に効果は見られるものの、繰り返し使用によってその効果の持続性の低下が著しく早いため、感光体の高耐久化に対し十分に満足されるものではなかった。

【0072】本発明に用いられるヒンダードアミン系化合物としては、少なくとも一つ以上の2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジン構造を含んでいる化合物である。さらに、これらの化合物の中でも、ヒンダードアミン構造とヒンダードフェノール構造とを同一分子に有する化合物が特に有効であり、下記構造式(化6)に表わされる

【0073】

【化6】



1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジンとを混合させたことにより、酸化防止剤同士はもちろん、分散剤との相互作用も回避され、互いの機能を十分に発揮できることを見いだした。さらに、これらの酸化防止剤を組み合わせることによって、NO_xやオゾンによる帯電低下や感度低下の抑制と画像ボケの抑制を同時に実現する相乗効果が得られ、高画質化と高耐久化に対し著しい効果を発揮する。加えて、ヒンダードフェノール系化合物は、NO_xガスに対して反応しやすい傾向があり、単独の使用では効果が乏しかったが、ヒンダードアミン系化合物、特に上記式(化6)で表わされる1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジンと混合させて使用することにより、それらの影響も回避され、相乗効果を得ることが可能となった。

【0076】このように、酸化防止剤を混合させることによって相乗効果が得られたのは、双方の酸化防止剤とともに置換基の導入によって立体障害を高めた構造であったことにより、反応性を抑制し、分子の安定性が高められたことがその要因の一つとして考えられる。特に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の場合には、水酸基周辺に、ヒンダードアミン系酸化防止剤の場合には、ピ

ペリジンの窒素の周辺に、置換基がないと分子の安定性が低下し、2量化したりあるいは環開裂反応を起こしたりしやすくなることによって、酸化防止剤本来の機能が得られなくなる場合がある。本発明による2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール及び1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジンとは、共に立体障害の高い構造を有しており、それらを混合しても相互作用が回避され、NO_xやオゾンによる画質劣化の抑制とその効果の持続性に対し、著しい相乗効果を得ることが可能となった。

【0077】また、本発明における保護層においては、酸化防止剤の濃度変化を与えることが有効かつ有用である。NO_xやオゾンは、電荷輸送物質や分散剤に影響を及ぼし、画像ボケを発生させる。それを抑制するためには酸化防止剤の添加が有効であることが知られているが、単に添加するだけでは残留電位上昇が顕著に発生する。また、NO_xやオゾンによる画像ボケ等の悪影響は、感光体の最表面領域、特に感光体の表面より少なくとも1 μm～2 μmの領域において最も強く、その領域に含有される電荷輸送物質や分散剤がその影響を受けることによって引き起こされる。従って、本発明の保護層においては、保護層の最表面側に酸化防止剤の濃度を高め、残留電位の影響が強く現れる感光層／保護層との界面付近には、酸化防止剤の濃度を低減させる濃度変化あるいは濃度勾配を与えることによって、NO_xやオゾンによる画像ボケ等の悪影響を抑制する効果を有する。特に、酸化防止剤の濃度の最も高い領域が感光体の最表面領域であり、かつその領域が2 μm程度以下の薄い厚さであれば残留電位に与える影響が小さくなる傾向があるため、残留電位に与える影響も少なく、高画質化に対しより高い効果を得ることが可能となる。

【0078】本発明における保護層においては、電荷輸送物質を含有させることも可能である。保護層に含有される電荷輸送物質には、前述の感光層（含電荷輸送層）に含有される電荷輸送物質をすべて使用することが可能であるが、保護層に含有される電荷輸送物質と感光層に含有される電荷輸送物質とが各々異なるものであってもよい。その場合、感光層に含有される電荷輸送物質よりも保護層に含有される電荷輸送物質の方に低いイオン化ポテンシャルを持たせることによって、感光層／保護層界面における電荷の注入性を向上させることが可能となり、残留電位の低減に有効である。

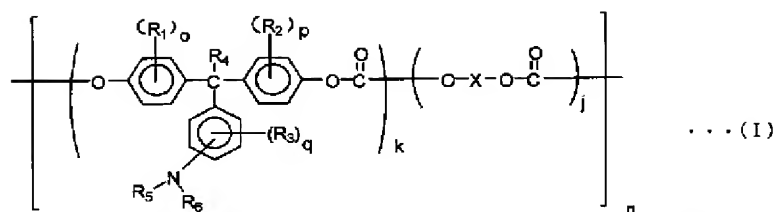
【0079】また、保護層内において、複数の電荷輸送物質を含有させることが可能であり、その場合には保護層／感光層の界面側に含有される電荷輸送物質よりも、保護層の最表面側に含有される電荷輸送物質の方に、低いイオン化ポテンシャルを持たせることによって、残留電位上昇の抑制効果が高まることがある。なお、イオン化ポテンシャルは、分光学的に求める方法、電気化学的に求める方法等、種々の方法を用いて測定することができる。

【0080】さらに、本発明における保護層においては、保護層の最表面側に電荷輸送物質の濃度を低減させ、残留電位の影響が強く現れる感光層／保護層との界面付近には、電荷輸送物質の濃度を高めた濃度変化、あるいは濃度勾配を与えることが有効である。NO_xやオゾンによる画像ボケは、電荷輸送物質の分解、変質が原因の一つとして考えられており、電荷輸送物質の濃度を低減させることによってその影響を軽減させることが可能であるが、単に電荷輸送物質の濃度を低減させただけでは、残留電位の上昇を引き起こす原因となる。しかし、NO_xやオゾンによる影響は感光体の最表面領域が最も強く、その領域に含有される電荷輸送物質が変質されることがその原因となっている。そこで、本発明においては、保護層の最表面領域に電荷輸送物質の濃度を低減させ、残留電位の影響が強く現れる感光層／保護層との界面付近には、電荷輸送物質の濃度を高めた濃度変化あるいは濃度勾配を与えることによって、NO_xやオゾンガスによる画像ボケの影響を軽減することが可能となった。加えて、電荷輸送物質の濃度の最も低い領域が感光体の最表面領域であり、かつその領域が2 μm程度の薄い厚さであれば残留電位に与える影響が非常に小さくなることから、上記のように保護層に電荷輸送物質の濃度変化あるいは濃度勾配を与えても残留電位に与える影響が少なく、高画質化に対し有効である。

【0081】保護層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂としての機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これらの高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、一般式（I）～（X）で表わされる高分子電荷輸送物質が良好に用いられる。これらを以下に例示し、具体例を示す。

【0082】

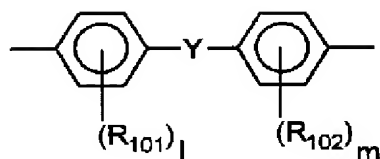
【化7】



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～4の整数、 k 、 j は組成を表わし、 $0.1 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰返し単位数を表わし5～5000の整数である。 X は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表わされる2価基を表わす。

【0083】

【化8】

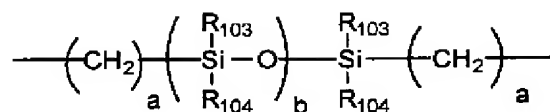


式中、 R_{101} 、 R_{102} は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表わ

す。 l 、 m は0～4の整数、 Y は単結合、炭素原子数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 、 $\text{---CO---O---Z---O---CO---}$ （式中 Z は脂肪族の2価基を表わす。）または、

【0084】

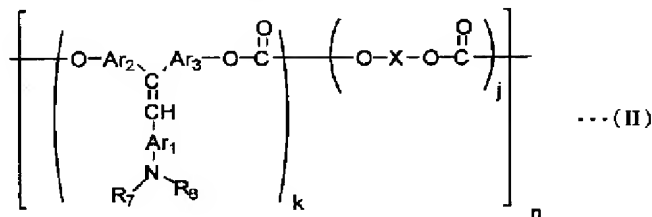
【化9】



（式中、 a は1～20の整数、 b は1～2000の整数、 R_{103} 、 R_{104} は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表わす。）を表わす。ここで、 R_{101} と R_{102} 、 R_{103} と R_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0085】

【化10】

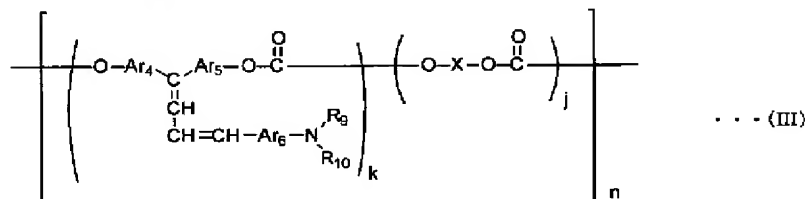


式中、 R_7 、 R_8 は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、一般式（I）の場合と

同じである。

【0086】

【化11】

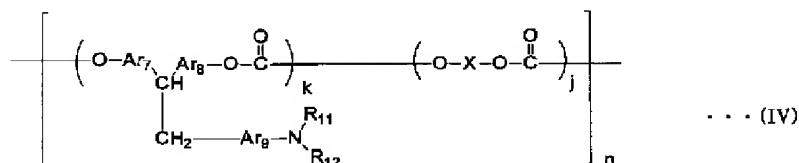


式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、一般式（I）の場

合と同じである。

【0087】

【化12】

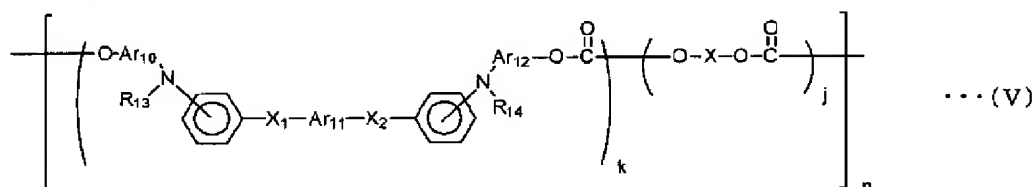


式中、 R_{11} , R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 , Ar_8 , Ar_9 は同一あるいは異なるアリレン基、 p は1~5の整数を表わす。 X , k , j および n

は、一般式 (I) 場合と同じである。

【0088】

【化13】

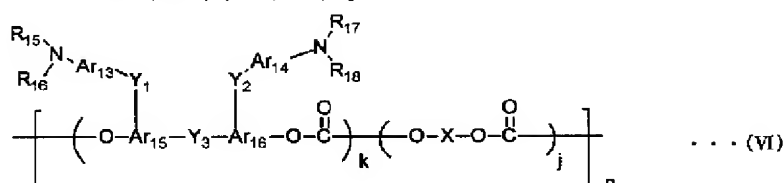


式中、 R_{13} , R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{10} , Ar_{11} , Ar_{12} は同一あるいは異なるアリレン基、 X_1 , X_2 は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表わす。 X , k , j

および n は、一般式 (I) の場合と同じである。

【0089】

【化14】

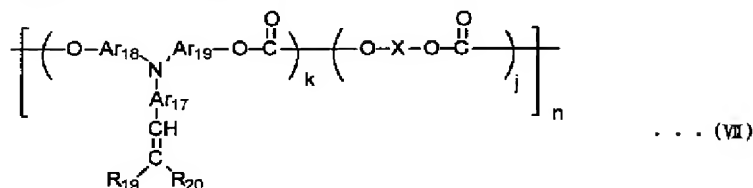


式中、 R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} , Ar_{14} , Ar_{15} , Ar_{16} は同一あるいは異なるアリレン基、 Y_1 , Y_2 , Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレ

ンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わし同一であっても異なってもよい。 X , k , j および n は、一般式 (I) の場合と同じである。

【0090】

【化15】

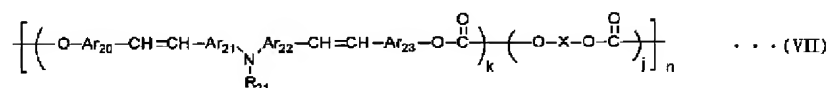


式中、 R_{19} , R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} , Ar_{18} , Ar_{19} は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X , k , j および n は、一般式 (I)

の場合と同じである。

【0091】

【化16】

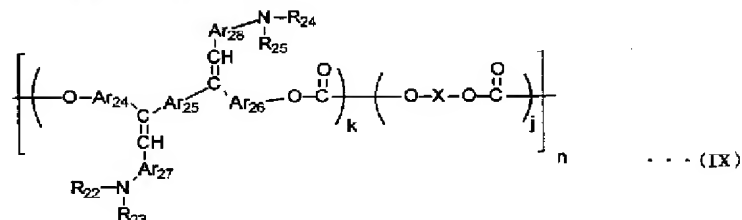


式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} , Ar_{21} , Ar_{22} , Ar_{23} は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X , k , j および n は、一般式

(I) の場合と同じである。

【0092】

【化17】

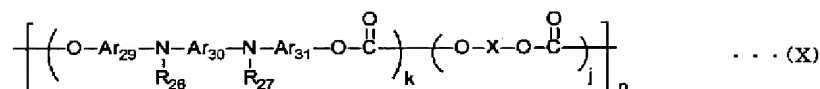


式中、 R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} , Ar_{25} , Ar_{26} , Ar_{27} , Ar_{28} は同一あるいは又は異なるアリレン基を表わす。 X ,

k , j および n は、一般式 (I) の場合と同じである。

【0093】

【化18】



式中、 R_{26} 、 R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} 、 Ar_{30} 、 Ar_{31} は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。X、k、jおよびnは、一般式(1)の場合と同じである。

【0094】前記フィラー材料は、少なくとも有機溶剤、分散剤とともにボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などの従来方法を用いて分散することができる。この中でも、フィラーと分散剤との接触効率を高くすることができ、外界からの不純物の混入が少ないボールミルが分散性の点からより好ましい。使用されるメディアの材質については、従来使用されているジルコニア、アルミナ、メノウ等すべてのメディアを使用することができるが、フィラーの分散性及び残留電位低減効果の点から特にアルミナを使用することが好ましく、耐摩耗性に優れた α 型アルミナが特に好ましい。ジルコニアは分散時のメディアの摩耗量が大きく、それらの混入によって残留電位が著しく増加するだけでなく、その摩耗粉の混入によって分散性が大きく低下し、フィラーの沈降性が大幅に低下する。一方、メディアにアルミナを使用した場合には、分散時のメディアの摩耗量は低く抑えられる上に、混入した摩耗粉が残留電位あるいは分散性に与える影響が小さい。従って、分散に使用するメディアにはアルミナを使用することがより好ましい。また、分散剤は、塗工液中のフィラーの凝集、さらにはフィラーの沈降性を抑制し、フィラーの分散性を著しく向上させることから、フィラーや有機溶剤とともに分散前より添加することが好ましい。一方、バインダー樹脂や電荷輸送物質、酸化防止剤等は、分散前に添加することも可能であるが、その場合、分散性が低下する場合が見られるため、有機溶剤に溶解された状態で分散後に添加することが好ましい。

【0095】以上のようにして得られた分散液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等、従来の塗工方法を用いることができるが、比較的薄い膜を均一に、かつフィラー分散性の良好な膜を形成するためにはスプレー塗工が最も適している。保護層に分散剤や電荷輸送物質あるいは酸化防止剤の濃度勾配を与えるには、いかなる方法を用いても可能であるが、具体的には下記の方法が挙げられる。①単一のスプレーガンを用いて比較的薄い膜を塗工し、材料の濃度の異なる分散液に変更しながら塗工を繰り返す、積層させる方法。②複数のスプレーガンと材料の濃度が異なる複数の分散液を用い、時間差を設けながら同時に塗工し保護層を形成する方法。

【0096】保護層全体の膜厚としては、 $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 6\mu\text{m}$ が適当である。膜厚が極度

に薄い場合には、膜の均一性が低下したり、十分な耐摩耗性が得られない場合があり、膜厚が極度に厚い場合には、残留電位上昇の影響が増大したり、光透過率の低下により解像度やドット再現性の低下を引き起こす場合がある。保護層を積層させて濃度変化を与える場合には、一度の塗工によって形成される膜厚は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。一度に厚い膜を形成するとフィラーの再凝集や、塗液のタレが発生し、フィラー分散性が高い保護層を形成できなくなる場合がある。

【0097】本発明の感光体においては、導電性支持体(31)と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。さらに、各種分散剤を添加することも可能である。この他、本発明の下引き層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は $0\sim 5\mu\text{m}$ が適当である。

【0098】本発明の感光体においては、感光層と保護層との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0099】本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目

的で、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、保護層、中間層等の各層に従来公知の酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質およびレベリング剤を添加することが出来る。これらの化合物の代表的な材料を以下に記す。

【0100】各層に添加できる酸化防止剤として、例えば下記のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) フェノール系化合物

2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアアシッド]グリコールエステル、トコフェロール類など。

【0101】(b) パラフェニレンジアミン類

N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ-tert-ブチル-p-フェニレンジアミンなど。

【0102】(c) ハイドロキノン類

2, 5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン、2, 6-ジドデシルハイドロキノン、2-ドデシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイドロキノン、2-tert-オクチル-5-メチルハイドロキノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルハイドロキノンなど。

【0103】(d) 有機硫黄化合物類

ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネートなど。

【0104】(e) 有機燐化合物類

トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2, 4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

【0105】各層に添加できる可塑剤として、例えば下

記のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) リン酸エステル系可塑剤

リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなど。

【0106】(b) フタル酸エステル系可塑剤

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチルなど。

【0107】(c) 芳香族カルボン酸エステル系可塑剤

トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ-n-オクチル、オキシ安息香酸オクチルなど。

【0108】(d) 脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤

アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-n-オクチル、アジピン酸-n-オクチル-n-デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-n-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ-2-エトキシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジ-n-オクチルなど。

【0109】(e) 脂肪酸エステル誘導体

オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、トリアセチン、トリブチリンなど。

【0110】(f) オキシ酸エステル系可塑剤

アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど。

【0111】(g) エポキシ可塑剤

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシルなど。

【0112】(h) 二価アルコールエステル系可塑剤

ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレング

リコールジ-2-エチルブチレートなど。

【0113】(i) 含塩素可塑剤

塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化脂肪酸メチルなど。

【0114】(j) ポリエステル系可塑剤

ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステルなど。

【0115】(k) スルホン酸誘導体

p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンエチルアミド、o-トルエンスルホンエチルアミド、トルエンスルホン-N-エチルアミド、p-トルエンスルホン-N-シクロヘキシルアミドなど。

【0116】(l) クエン酸誘導体

クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸-n-オクチルデシルなど。

【0117】(m) その他

ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2-ニトロジフェニル、ジニルナフタリン、アビエチン酸メチルなど。

【0118】各層に添加できる滑剤としては、例えば下記のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0119】(a) 炭化水素系化合物

流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、低重合ポリエチレンなど。

【0120】(b) 脂肪酸系化合物

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸など。

【0121】(c) 脂肪酸アミド系化合物

ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレインアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなど。

【0122】(d) エステル系化合物

脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステルなど。

【0123】(e) アルコール系化合物

セチルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロールなど。

【0124】(f) 金属石けん

ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなど。

【0125】(g) 天然ワックス

カルナウバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、モンタンロウなど。

【0126】(h) その他

シリコン化合物、フッ素化合物など。

【0127】各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば下記のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) ベンゾフェノン系

2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノンなど。

【0128】(b) サルシレート系

フェニルサルシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル3, 5-ジ-tert-ブチル4-ヒドロキシベンゾエートなど。

【0129】(c) ベンゾトリアゾール系

(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ3'-ターシャリブチル5'-メチルフェニル) 5-クロロベンゾトリアゾールなど。

【0130】(d) シアノアクリレート系

エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、メチル2-カルボメトキシ3(パラメトキシ)アクリレートなど。

【0131】(e) クエンチャー (金属錯塩系)

ニッケル(2, 2' チオビス(4-tert-オクチル)フェノレート) ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェートなど。

【0132】(f) HALS (ヒンダードアミン)

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなど。

【0133】次に図面を用いて本発明の電子写真方法ならびに電子写真装置を詳しく説明する。図4は、本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための概略図であり、下記のような例も本発明の範疇に属するものである。図4において、感光体(1)は少なくとも感光層が設けられ、最表面層に少なくともフィラー、分散剤及び少なくとも二種の酸化防止剤を含有してなる。

感光体(1)はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであってもよい。帯電チャージャー(3)、転写前チャージャー(7)、転写チャージャー(10)、分離チャージャー(11)、クリーニング前チャージャー(13)には、コロトロン、スコトロン、固体帯電器(ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラー、帯電ブラシ、転写ローラー等が用いられ、公知の手段がすべて使用可能である。

【0134】帯電部材は、コロナ帯電方式の非接触帯電やローラーあるいはブラシ状の帯電部材による接触帯電が一般的であり、本発明においても有効に使用することができる。特に、帯電ローラーは、コロトロンやスコトロン等に比べてオゾンの発生量を大幅に削減することが可能となり、感光体への悪影響を軽減することが可能である。さらに、本発明においては、帯電ローラーを画像領域において感光体と接触させずに用いることが可能であり有用である。従来、帯電ローラーは感光体と接触させて用いるが、繰り返し使用によって帯電ローラーにシリカやタルク等が付着し、それによる感光体の摩耗の促進や、フィルミングの発生を助長する原因となっていた。帯電ローラーを非接触とすることによって、それらの影響やトナーによる汚染についても軽減される。この場合、感光体と帯電部材とのギャップは小さい方が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。しかし、帯電ローラーを非接触で使用すると、放電が不均一となり感光体の帯電が不安定になる場合がある。その場合には、直流成分に交流成分を重畳させることによって、それらの影響を抑制することが可能となる。転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。

【0135】また、画像露光部(5)、除電ランプ(2)等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【0136】光源等は、図4に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。但し、除電工程における感光体への露光は、感光体に与える疲労の影響が大きく、特に残留電位の上昇が顕著に発生する場合がある。したがって、露光による除電ではなく、帯電工程やクリーニング工程において逆バイアスを印可することによっても除電することが可能な場合もあり、感光体の耐久性の面から好ま

しい。

【0137】さて、現像ユニット(6)により感光体(1)上に現像されたトナーは、転写紙(9)に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体(1)上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファブラス(14)およびブレード(15)により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファブラス、マグファブラスを始めとする公知のものが用いられる。

【0138】クリーニングは、転写後に感光体上に残ったトナー等を除く工程であるが、上記のブレードあるいはブラシ等によって感光体が繰り返し擦られることにより、感光体の摩耗が大幅に促進されたり、傷がついたりすることによって異常画像が発生することがある。また、クリーニング不良によって感光体表面が汚染されたりすると異常画像の発生の原因となるだけでなく、感光体の寿命を大幅に低減させることにつながる。特に、耐摩耗性の向上のためにフィラーを含有させた層を感光体表面に有する場合には、感光体表面に付着した汚染物質が除去されにくく、フィルミングや画像劣化の影響が増大するため、その影響はより一層大きくなる。したがって、感光体のクリーニング性を高めることは感光体の高耐久化あるいは高画質化に対し非常に有効である。

【0139】感光体のクリーニング性を高める手段としては、感光体表面の摩擦係数を低減させる方法が知られている。感光体表面の摩擦係数を低減させる方法としては、各種の潤滑性物質を感光体表面に含有させる方法と、外部より感光体表面に潤滑性物質を供給させる方法とに二分される。前者はエンジン廻りのレイアウトの自由度が高いため小径感光体には有利であるが、繰り返し使用によって摩擦係数は顕著に増加するため、その持続性に課題が残されている。一方、後者は潤滑性物質を供給する部品を備える必要があるため、小径感光体には不向きであるが、持続性に優れていることから感光体の高耐久化に対しては有効な手段である。その中で、潤滑性物質を現像剤に含有させることによって現像時に感光体に付着させる方法は、エンジン廻りのレイアウトにも制約を受けずに、感光体表面の摩擦係数低減効果の持続性も高いため、感光体の高耐久化に対して非常に有効な手段である。感光体表面の摩擦係数を低減することは、クリーニング性が高まるだけでなく、耐摩耗性の向上や転写効率の向上、さらにはフィルミングによる画像劣化の抑制等、高画質化に対し多くの利点を有している。

【0140】これらの潤滑性物質としては、シリコンオイル、フッ素オイル等の潤滑性液体、PTFE・PFA・PVDF等の各種フッ素含有樹脂、シリコン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコングリース、フッ素グリース、パラフィンワックス、脂肪酸エステル類、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩、黒鉛、二硫化モリブ

デン等の潤滑性液体や固体、粉体等が挙げられるが、現像剤に混合させる場合には粉末状の物質が好ましく、特にステアリン酸亜鉛は悪影響が少なく極めて有効に使用することができる。但し、感光体の摩擦係数が低すぎると現像に不具合が生じる場合がある。ステアリン酸亜鉛粉末をトナーに含有させる場合には、それらのバランスやトナーに与える影響を考慮する必要があり、トナーに対して0.01~0.5wt%が好ましく、0.1~0.3wt%がより好ましい。

【0141】電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0142】図5には、本発明による電子写真プロセスの別の例を示す。感光体（21）は少なくとも感光層を有し、さらに最表面層にフィラーを含有しており、駆動ローラ（22a）、（22b）により駆動され、帯電器（23）による帯電、光源（24）による像露光、現像（図示せず）、帯電器（25）を用いる転写、光源（26）によるクリーニング前露光、ブラシ（27）によるクリーニング、光源（28）による除電が繰返し行なわれる。図5においては、感光体（21）（勿論この場合は支持体が透光性である）に支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0143】以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図5において支持

体側よりクリーニング前露光を行なっているが、これは感光層側から行なってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行なってもよい。一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。

【0144】以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図6に示すものが挙げられる。感光体（16）は、導電性支持体上に、少なくとも感光層を有し、かつ最表面層にフィラーを含有してなる。

【0145】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。なお、電荷輸送物質のイオン化ポテンシャル I_p は、表面分析装置（理研計器製、AC-1）にて測定した。

【0146】（実施例1）アルミニウムシリンダー上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、浸漬塗工によって順次塗布、乾燥し、約3.0 μ mの下引き層、約0.2 μ mの電荷発生層、約20 μ mの電荷輸送層を形成した。

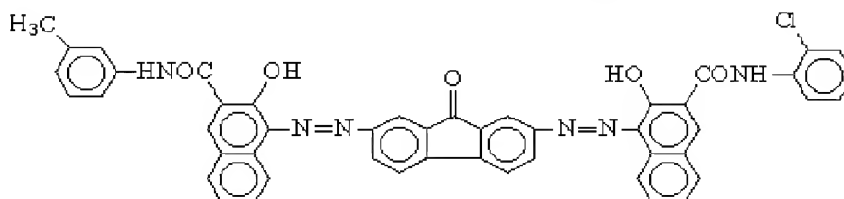
◎下引き層塗工液

二酸化チタン粉末	400部
メラミン樹脂	65部
アルキッド樹脂	120部
2-ブタノン	400部

◎電荷発生層塗工液

下記構造式（1）のビスアゾ顔料	12部
-----------------	-----

【0147】



【化19】

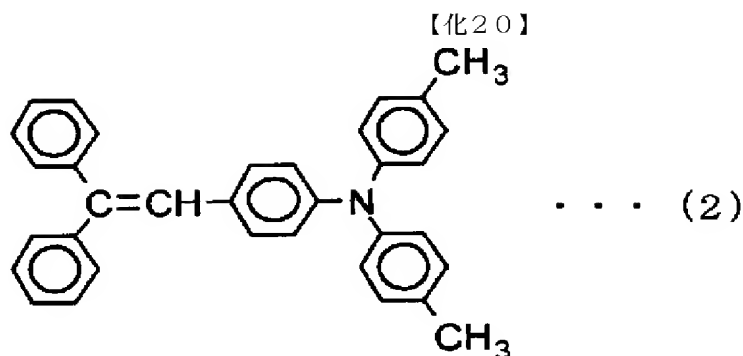
... (1)

ポリビニルブチラール	3部
2-ブタノン	200部
シクロヘキサノン	400部

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成製）	10部
下記構造式（2）の電荷輸送物質（ I_p : 5.4 eV）	10部

【0148】



テトラヒドロフラン

100部

【0149】上記電荷輸送層上にさらに下記組成の保護層塗工液1～3を用いて、スプレー塗工によって順に塗

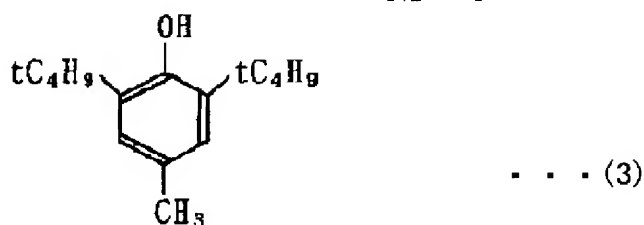
工を繰り返す、積層させることによって全膜厚が約5 μ mの保護層を形成し、電子写真感光体1を作製した。

◎保護層塗工液1

アルミナ（平均一次粒径：0.3 μ m、住友化学工業製）	3.0部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー（酸価180mg KOH/g、BYKケミー製）	0.06部
ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成製）	10部
下記構造式（3）の酸化防止剤	0.06部

【0150】

【化21】

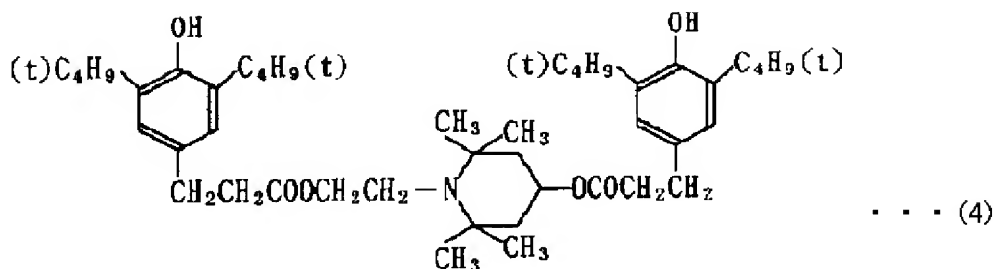


下記構造式（4）の酸化防止剤

0.20部

【0151】

【化22】



テトラヒドロフラン

230部

シクロヘキサノン

70部

【0152】

◎保護層塗工液2

アルミナ（平均一次粒径：0.3 μ m、住友化学工業製）	3.0部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー（酸価180mg KOH/g、BYKケミー製）	0.06部
上記構造式（3）の酸化防止剤	0.06部
上記構造式（4）の酸化防止剤	0.20部
ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成製）	10部
テトラヒドロフラン	230部
シクロヘキサノン	70部

【0153】

◎保護層塗工液3

アルミナ（平均一次粒径：0.3 μ m、住友化学工業製）	3.0部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー（酸価180mg KOH/g、 BYKケミー製）	0.06部
上記構造式（3）の酸化防止剤	0.06部
上記構造式（4）の酸化防止剤	0.20部
ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成製）	1.0部
テトラヒドロフラン	230部
シクロヘキサノン	70部

【0154】（実施例2）実施例1において、保護層塗工液1～3を下記の組成に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体2を作製した。

◎保護層塗工液1

アルミナ（平均一次粒径：0.3 μ m、住友化学工業製）	3.0部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー（酸価180mg KOH/g、 BYKケミー製）	0.06部
上記構造式（2）で表わされる電荷輸送物質	5.0部
上記構造式（3）の酸化防止剤	0.06部
上記構造式（4）の酸化防止剤	0.20部
ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成製）	5.0部
テトラヒドロフラン	230部
シクロヘキサノン	70部

【0155】

◎保護層塗工液2

アルミナ（平均一次粒径：0.3 μ m、住友化学工業製）	3.0部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー（酸価180mg KOH/g、 BYKケミー製）	0.06部
上記構造式（2）で表わされる電荷輸送物質	5.0部
上記構造式（3）の酸化防止剤	0.06部
上記構造式（4）の酸化防止剤	0.20部
ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成製）	5.0部
テトラヒドロフラン	230部
シクロヘキサノン	70部

【0156】

◎保護層塗工液3

アルミナ（平均一次粒径：0.3 μ m、住友化学工業製）	3.0部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー（酸価180mg KOH/g、 BYKケミー製）	0.06部
上記構造式（2）で表わされる電荷輸送物質	5.0部
上記構造式（3）の酸化防止剤	0.06部
上記構造式（4）の酸化防止剤	0.20部
ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成製）	5.0部
テトラヒドロフラン	230部
シクロヘキサノン	70部

【0157】（実施例3）実施例2において、保護層塗工液1～3をそれぞれ3本のスプレー塗工機を用いて、保護層塗工液1を塗工した直後より保護層塗工液2を塗工し、さらにその直後より保護層塗工液3の塗工を行なうことによって、約6 μ mの保護層を形成した以外は、すべて実施例2と同様にして電子写真感光体3を作製し

た。

【0158】（比較例1）実施例2において、フィラーであるアルミナを保護層塗工液1～3に無添加とした以外は、すべて実施例2と同様にして電子写真感光体4を作製した。

【0159】（比較例2）実施例2において、分散剤で

ある不飽和ポリカルボン酸ポリマーを保護層塗工液 1～3 に無添加とした以外は、すべて実施例 2 と同様にして電子写真感光体 5 を作製した。

【0160】(比較例 3) 実施例 2 において、保護層に含有される上記構造式 (3) の酸化防止剤を無添加とした以外は、すべて実施例 2 と同様にして電子写真感光体 6 を作製した。

【0161】(比較例 4) 実施例 2 において、保護層に含有される上記構造式 (4) の酸化防止剤を無添加とした以外は、すべて実施例 2 と同様にして電子写真感光体

保護層塗工液 1 : 上記構造式 (4) 記載の酸化防止剤 0.3 部
保護層塗工液 2 : 上記構造式 (4) 記載の酸化防止剤 0.3 部
保護層塗工液 3 : 上記構造式 (4) 記載の酸化防止剤 0.3 部

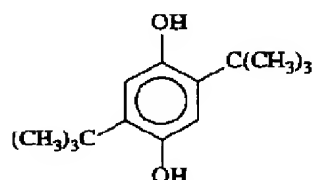
【0164】(実施例 5) 実施例 2 において、保護層塗工液 1～3 に含有される酸化防止剤の添加量を下記のと

保護層塗工液 1 : 上記構造式 (4) 記載の酸化防止剤 0.0 部
保護層塗工液 2 : 上記構造式 (4) 記載の酸化防止剤 0.2 部
保護層塗工液 3 : 上記構造式 (4) 記載の酸化防止剤 0.3 部

【0165】(実施例 6) 実施例 2 において、保護層塗工液 1～3 に含有される上記構造式 (4) で表わされる酸化防止剤を、下記構造式 (5) で表わされるフェノー

保護層塗工液 1 : 下記構造式 (5) 記載の酸化防止剤 0.2 部

【0166】



... (5)

保護層塗工液 2 : 上記構造式 (5) 記載の酸化防止剤 0.2 部
保護層塗工液 3 : 上記構造式 (5) 記載の酸化防止剤 0.2 部

【0167】(実施例 7) 実施例 2 において、保護層塗工液 1～3 に含有される分散剤を、下記のとおりに変更

保護層塗工液 1 : 不飽和ポリカルボン酸ポリマー (酸価 360 mg KOH/g、BYK ケミー製) 0.03 部
保護層塗工液 2 : 不飽和ポリカルボン酸ポリマー (酸価 360 mg KOH/g、BYK ケミー製) 0.03 部
保護層塗工液 3 : 不飽和ポリカルボン酸ポリマー (酸価 360 mg KOH/g、BYK ケミー製) 0.03 部

【0168】(実施例 8) 実施例 2 において、保護層塗工液 1～3 に含有される分散剤を、下記のとおりに変更

保護層塗工液 1 : アクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (酸価 130 mg KOH/g) 0.10 部
保護層塗工液 2 : アクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (酸価 130 mg KOH/g) 0.10 部
保護層塗工液 3 : アクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (酸価 130 mg KOH/g) 0.05 部

【0169】(実施例 9) 実施例 2 において、保護層塗工液 1～3 に含有される分散剤の添加量を下記のとおり

保護層塗工液 1 : 不飽和ポリカルボン酸ポリマー (酸価 180 mg

7 を作製した。

【0162】(比較例 5) 実施例 2 において、保護層に含有される上記構造式 (3) 及び (4) の酸化防止剤とともに無添加とした以外は、すべて実施例 2 と同様にして電子写真感光体 8 を作製した。

【0163】(実施例 4) 実施例 2 において、保護層塗工液 1～3 に含有される酸化防止剤の添加量を下記のとおりに変更した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 9 を作製した。

おりに変更した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 10 を作製した。

ル系酸化防止剤に変更した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 11 を作製した。

【化 23】

した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 12 を作製した。

した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 13 を作製した。

に変更した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 14 を作製した。

KOH/g、BYKケミー製)	0.07部
保護層塗工液2:不飽和ポリカルボン酸ポリマー(酸価180mg	
KOH/g、BYKケミー製)	0.04部
保護層塗工液3:不飽和ポリカルボン酸ポリマー(酸価180mg	
KOH/g、BYKケミー製)	0.01部

【0170】(実施例10)実施例5において、保護層 更に変更した以外は、すべて実施例5と同様にして、電子写真塗工液1〜3に含有される分散剤の添加量を下記のとおりに変 感光体15を作製した。

保護層塗工液1:不飽和ポリカルボン酸ポリマー(酸価180mg KOH	
/g、BYKケミー製)	0.06部
保護層塗工液2:不飽和ポリカルボン酸ポリマー(酸価180mg KOH	
/g、BYKケミー製)	0.06部
保護層塗工液3:不飽和ポリカルボン酸ポリマー(酸価180mg KOH	
/g、BYKケミー製)	0.01部

【0171】(実施例11)実施例2において、保護層 更に変更した以外は、すべて実施例2と同様にして、電子写真塗工液1〜3に含有されるフィラーを下記のとおりに変 感光体16を作製した。

保護層塗工液1:酸化チタン(平均一次粒径0.3 μ m、石原産業製)	
	2.0部
保護層塗工液2:酸化チタン(平均一次粒径0.3 μ m、石原産業製)	
	2.0部
保護層塗工液3:酸化チタン(平均一次粒径0.3 μ m、石原産業製)	
	2.0部

【0172】(実施例12)実施例2において、保護層 更に変更した以外は、すべて実施例2と同様にして、電子写真塗工液1〜3に含有されるフィラーを下記のとおりに変 感光体17を作製した。

保護層塗工液1:シリカ(平均粒径0.015 μ m、信越シリコン製)	
	2.0部
保護層塗工液2:シリカ(平均粒径0.015 μ m、信越シリコン製)	
	2.0部
保護層塗工液3:シリカ(平均粒径0.015 μ m、信越シリコン製)	
	2.0部

【0173】(実施例13)実施例2において、保護層 更に変更した以外は、すべて実施例2と同様にして、電子写真塗工液1〜3に含有されるフィラーを下記のとおりに変 感光体18を作製した。

保護層塗工液1:チタネートカップリング処理アルミナ	
(処理量3%)	3.0部
保護層塗工液2:チタネートカップリング処理アルミナ	
(処理量3%)	3.0部
保護層塗工液3:チタネートカップリング処理アルミナ	
(処理量3%)	3.0部

【0174】(実施例14)実施例2において、保護層 添加量を下記のとおりに変更した以外は、すべて実施例塗工液1〜3に含有される電荷輸送物質及び結着樹脂の 2と同様にして、電子写真感光体19を作製した。

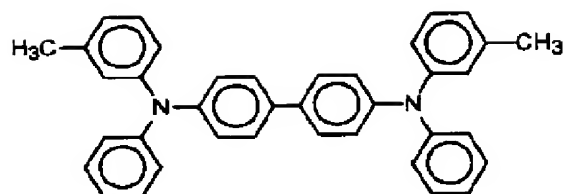
保護層塗工液1:上記構造式(2)の電荷輸送物質	6.0部
ポリカーボネート(Zポリカ、帝人化成製)	4.0部
保護層塗工液2:上記構造式(2)の電荷輸送物質	4.0部
ポリカーボネート(Zポリカ、帝人化成製)	6.0部
保護層塗工液3:上記構造式(2)の電荷輸送物質	1.0部
ポリカーボネート(Zポリカ、帝人化成製)	9.0部

【0175】(実施例15)実施例2において、保護層 添加量を下記のとおりに変更した以外は、すべて実施例塗工液1〜3に含有される電荷輸送物質及び結着樹脂の 2と同様にして、電子写真感光体20を作製した。

保護層塗工液1:下記構造式(6)の電荷輸送物質	
(Ip:5.3eV)	6.0部
ポリカーボネート(Zポリカ、帝人化成製)	4.0部

【 0176 】

【 化 24 】



... (6)

保護層塗工液 2 : 上記構造式 (6) の電荷輸送物質 4 . 0 部

ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 6 . 0 部

保護層塗工液 3 : 上記構造式 (6) の電荷輸送物質 0 . 0 部

ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 1 0 部

【 0177 】 (実施例 16) 実施例 10 において、保護層塗工液 1 ~ 3 に含有される電荷輸送物質及び結着樹脂の添加量を下記のとおりに変更した以外は、すべて実施例 10 と同様にして、電子写真感光体 21 を作製した。

保護層塗工液 1 : 上記構造式 (2) の電荷輸送物質 6 . 0 部

ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 4 . 0 部

保護層塗工液 2 : 上記構造式 (2) の電荷輸送物質 4 . 0 部

ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 6 . 0 部

保護層塗工液 3 : 上記構造式 (2) の電荷輸送物質 1 . 0 部

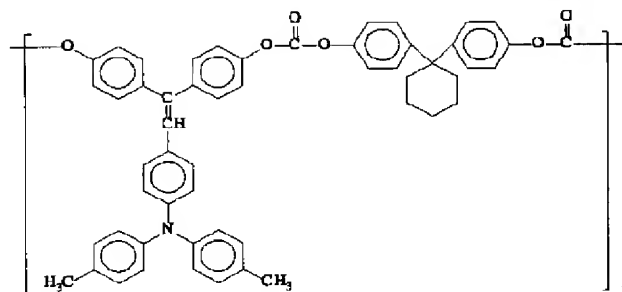
ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 9 . 0 部

【 0178 】 (実施例 17) 実施例 2 において、保護層塗工液 1 ~ 3 に含有される電荷輸送物質及び結着樹脂 (7) の材料に変更した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 22 を作製した。

保護層塗工液 1 : 下記構造式の高分子電荷輸送物質
(I_p : 5 . 4 eV) 1 5 部

【 0179 】

【 化 25 】



... (7)

保護層塗工液 2 : 上記構造式の高分子電荷輸送物質
(I_p : 5 . 4 eV) 1 5 部

保護層塗工液 3 : 上記構造式の高分子電荷輸送物質
(I_p : 5 . 4 eV) 1 5 部

【 0180 】 (実施例 18) 実施例 2 において、保護層塗工液 1 ~ 3 に含有される結着樹脂を下記のとおりに変更した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 23 を作製した。

保護層塗工液 1 : ポリアリレート樹脂
(U ポリマー / PET、ユニチカ製) 5 . 0 部

保護層塗工液 2 : ポリアリレート樹脂
(U ポリマー / PET、ユニチカ製) 5 . 0 部

保護層塗工液 3 : ポリアリレート樹脂
(U ポリマー / PET、ユニチカ製) 5 . 0 部

【 0181 】 (実施例 19) 実施例 2 において、保護層塗工液 1 ~ 3 に含有される結着樹脂を下記のとおりに変更した以外は、すべて実施例 2 と同様にして、電子写真感光体 24 を作製した。

保護層塗工液 1 : ポリカーボネート (C ポリカ、帝人化成製) 5 . 0 部

保護層塗工液 2 : ポリカーボネート (C ポリカ、帝人化成製) 5 . 0 部

保護層塗工液 3 : ポリカーボネート (C ポリカ、帝人化成製) 5 . 0 部

【 0182 】 (実施例 20) 実施例 2 において、電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液及び保護層塗工液 1 ~ 3 を下記のものに変更した以外は、実施例 2 と同様にし、電子写真感光体 25 を作製した。

◎電荷発生層塗工液

ポリビニルブチラール 5 部
2-ブタノン 400 部
図 7 に示した XD スペクトルを有するチタニルフタロシアニン 8 部

【 0183 】

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 10 部
上記構造式 (6) の電荷輸送物質 10 部
テトラヒドロフラン 100 部

【 0184 】

◎保護層塗工液 1

酸化亜鉛 (平均一次粒径 : 0 . 04 μ m、境化学製) 3 . 0 部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー
(酸価 180 m g K O H / g、BYK ケミー製) 0 . 06 部
ポリエステル (酸価 50 m g K O H / g) 0 . 3 部
上記構造式 (6) の電荷輸送物質 5 . 0 部
上記構造式 (3) の酸化防止剤 0 . 06 部
上記構造式 (4) の酸化防止剤 0 . 10 部
ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 4 . 7 部
テトラヒドロフラン 230 部
シクロヘキサノン 70 部

【 0185 】

◎保護層塗工液 2

酸化亜鉛 (平均一次粒径 : 0 . 04 μ m、境化学製) 3 . 0 部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー
(酸価 180 m g K O H / g、BYK ケミー製) 0 . 04 部
ポリエステル (酸価 50 m g K O H / g) 0 . 3 部
上記構造式 (6) の電荷輸送物質 5 . 0 部
上記構造式 (3) の酸化防止剤 0 . 06 部
上記構造式 (4) の酸化防止剤 0 . 10 部
ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 4 . 7 部
テトラヒドロフラン 230 部
シクロヘキサノン 70 部

【 0186 】

◎保護層塗工液 3

酸化亜鉛 (平均一次粒径 : 0 . 04 μ m、境化学製) 3 . 0 部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー
(酸価 180 m g K O H / g、BYK ケミー製) 0 . 02 部
上記構造式 (6) の電荷輸送物質 4 . 0 部
上記構造式 (3) の酸化防止剤 0 . 06 部
上記構造式 (4) の酸化防止剤 0 . 30 部
ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製) 6 . 0 部
テトラヒドロフラン 230 部
シクロヘキサノン 70 部

【 0187 】 以上のように作製した電子写真感光体 1 ~ 25 を、電子写真装置用プロセスカートリッジ (ただし、クリーニング前露光はなし) に装着し、帯電ローラ

ー及び画像露光光源を 655 nm の半導体レーザーを用いた (株) リコー製 i m a g i o M F 2200 改造機にて、初期時の明部電位測定及び画像評価を行ない、その

後連続してトータル1万枚の印刷を行ない、1万枚印刷後の明部電位測定及び画像評価を実施した。さらに、初期及び1万枚印刷後における膜厚差より摩耗量の評価を

行なった。これらの結果を表1に示した。

【0188】

【表1】

実施例 比較例	感光体 No.	初期		1万枚印刷後		
		明部電位 (-V)	画像品質	明部電位 (-V)	画像品質	摩耗量 (μm)
実施例1	1	80	良好	110	良好	0.34
実施例2	2	55	良好	75	良好	0.42
実施例3	3	55	良好	75	良好	0.40
比較例1	4	45	良好	65	良好	1.92
比較例2	5	260	画像濃度低下、判別不可	210	画像濃度低下、判別不可	1.03
比較例3	6	55	良好	75	階調性若干低下	0.45
比較例4	7	50	良好	70	階調性若干低下	0.44
比較例5	8	50	良好	70	階調性若干低下	0.40
実施例4	9	65	良好	95	良好	0.46
実施例5	10	50	良好	70	良好	0.42
実施例6	11	90	良好	120	良好	0.43
実施例7	12	50	良好	70	良好	0.44
実施例8	13	55	良好	75	良好	0.46
実施例9	14	55	良好	75	良好	0.44
実施例10	15	55	良好	75	良好	0.40
実施例11	16	50	良好	75	良好	0.61
実施例12	17	50	良好	70	良好	0.92
実施例13	18	60	良好	85	良好	0.41
実施例14	19	55	良好	75	良好	0.35
実施例15	20	50	良好	70	良好	0.36
実施例16	21	60	良好	85	良好	0.36
実施例17	22	60	良好	85	良好	0.40
実施例18	23	50	良好	70	良好	0.47
実施例19	24	55	良好	80	良好	0.58
実施例20	25	60	良好	85	良好	0.42

【0189】表1の評価結果より、感光体の最表面に形成される保護層にフィラーが含有されることによって、摩耗量を大幅に低減することが可能となったが、明部電位は著しく増加した。しかし、本発明による分散剤を添加することによって、明部電位は大幅に低減することが可能となり、さらに、1万枚印刷後における感光体の摩耗量をも低減することが可能となった。また、含有される酸化防止剤の種類によっては明部電位が大幅に上昇する場合があるが、本発明によるヒンダードフェノール系酸化防止剤やヒンダードアミン構造及びヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤はその副作用が少なく、またこれらの酸化防止剤を添加することにより、帯電低下が抑制され、繰り返し使用時の階調性の低下を抑制することが可能となった。さらに、酸化防止剤を保護層の最表面領域により高くなるような濃度変化あるいは濃度勾配を与えることにより、明部電位の上昇を低く抑えることが可能となった。一方、保護層に電荷輸送物質が含有されていないと、明部電位が高くなる傾向が見られるが、電荷輸送物質の濃度を最表面領域により低くなるような濃度変化あるいは濃度勾配を与えることによって、電荷輸送物質が少ない含有量でも明部電位の上昇を低く

することが可能となった。また、最表面領域の電荷輸送物質の濃度を低くすることによって、摩耗量も低減する傾向が確認された。同様に、本発明における分散剤の濃度についても、保護層の最表面領域により低くなるような濃度変化あるいは濃度勾配を与えることによって、少ない添加量であっても明部電位を低減させる効果が十分に得られることが確認された。

【0190】（実施例21～32、比較例6～8）前記のとおり作製された電子写真感光体1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 18, 19, 21, 23, 24, 25について、NO_x曝露による加速試験（10ppm、50時間及び120時間）を行ない、曝露終了後、実験室内の温湿度条件で暗順応させた後、画像評価を行なった。これらの電子写真感光体を、電子写真装置用プロセスカートリッジに装着し、画像露光光源が655nmの半導体レーザーを用いた（株）リコー製image MF2200改造機にて画像評価を実施した。その結果を表2に示した。

【0191】

【表2】

実施例 比較例	感光体 No.	画像評価結果					
		NOx曝露前		NOx曝露50時間後		NOx曝露120時間後	
		画像	画像所見	画像	画像所見	画像	画像所見
実施例21	1	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例22	2	◎	良好	◎	良好	○	解像度若干低下
比較例6	6	◎	良好	○	階調性若干低下	△	階調性、解像度低下
比較例7	7	◎	良好	△	解像度低下	×	解像度低下
比較例8	8	◎	良好	×	解像度低下	×	解像度低下
実施例23	9	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例24	10	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例25	14	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例26	15	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例27	18	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例28	19	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例29	21	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例30	23	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例31	24	◎	良好	◎	良好	◎	良好
実施例32	25	◎	良好	◎	良好	◎	良好

画質ランク ◎：高画質と判断できるレベル
○：若干画質が低下したが、問題ないレベル
△：明らかに画質低下が認められるレベル
×：画像の判別が困難なレベル

【0192】表2の評価結果より、本発明による酸化防止剤を含有させることによって、NOx曝露による強制加速劣化試験に対して解像度の低下を抑制させる効果が認められた。特に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン構造及びヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤とを混合させて用いることによって、NOxによる画質劣化に対する抑制効果が一層高まることが確認された。さらに、酸化防止剤の濃度をより最表面側に高くなるような濃度変化を与えることにより、NOx曝露による画像ボケの影響をより軽減できることが可能となった。一方、保護層に電荷輸送物質を含有させることによって、NOx曝露による画質劣化の影響が増加するが、保護層に電荷輸送物質の濃度を最表面側に低くなるような濃度変化を与えることによって、NOx曝露による画像ボケの影響をより軽減することが可能となった。また、分散剤の濃度についても、同様に最表面側に低くする濃度変化を与えることによって、NOx曝露による画像ボケの影響を軽減することが可能となった。

【0193】感光体の高耐久化のために感光体の保護層にフィラーを含有させ、フィラーの分散性を向上させるために保護層にカルボキシル基を構造中に有する有機化合物を分散剤として添加することによって、残留電位の上昇を抑制すると同時に、画像ムラの発生や階調性の低下等の画質劣化を抑制し、さらに偏摩耗や異常摩耗をも抑制することが可能となった。しかし、感光体の保護層に含有される分散剤や電荷輸送物質は、外界の雰囲気や感光体の繰り返し使用によって発生するNOxやオゾンガスに影響されやすく、それが繰り返し使用時における

画質劣化の原因の一つとなっており、高耐久化と高画質化の両立の障害となっていた。

【0194】（実施例33）電子写真感光体9を、電子写真プロセス用カートリッジ（ただし、クリーニング前露光は無し）に装着し、画像露光光源を655nmの半導体レーザーを用いた（株）リコー製imagioMF2200改造機にて、連続してトータル10万枚の印刷を行ない、その際初期及び10万枚印刷後の画像及び明部電位、摩耗量について評価を行なった。評価条件は実施例9と同様にして行なった。結果を表3に示す。

【0195】（実施例34）電子写真感光体9を、電子写真プロセス用カートリッジ（ただし、クリーニング前露光は無し）に装着し、画像露光光源を655nmの半導体レーザーを用いた（株）リコー製imagioMF2200改造機にて、連続してトータル10万枚の印刷を行ない、その際初期及び10万枚印刷後の画像及び明部電位、摩耗量について評価を行なった。用いた帯電ローラーには非画像領域に厚さ50μmのポリテトラフロエチレン系フッ素樹脂テープを巻き付け、感光体の画像領域には帯電ローラーと直接接触しない形状とした。結果を表3に示す。

【0196】（実施例35）電子写真感光体9を、電子写真プロセス用カートリッジ（ただし、クリーニング前露光は無し）に装着し、画像露光光源を655nmの半導体レーザーを用いた（株）リコー製imagioMF2200改造機にて、連続してトータル10万枚の印刷を行ない、その際初期及び10万枚印刷後の画像及び明部電位、摩耗量について評価を行なった。用いた帯電ローラーには非画像領域に、厚さ50μmのポリテトラフ

ロロエチレン系フッ素樹脂テープを巻き付け、感光体の画像領域には帯電ローラーと直接接触しない形状とし、さらに帯電ローラーにAC (2 k H z , 1 . 8 k V p p) + D C (- 7 5 0 V) を印加した。結果を表3に示す。

【0197】(実施例36) 電子写真感光体9を、電子写真プロセス用カートリッジ (ただし、クリーニング前露光は無し) に装着し、画像露光光源を655nmの半導体レーザーを用いた(株) リコー製 i m a g i o M F 2200改造機にて、連続してトータル10万枚の印刷を行い、その際初期及び10万枚印刷後の画像及び明部

電位、摩耗量について評価を行なった。用いた帯電ローラーには非画像形成領域表面に、厚さ50 μ mのポリテトラフロロエチレン系フッ素樹脂テープを巻き付け、感光体の画像領域に直接接触しない形状とし、帯電ローラーにAC (2 k H z , 1 . 8 k V p p) + D C (- 7 5 0 V) を印加した。また、ステアリン酸亜鉛をトナー100重量部に対して0.1重量部添加して使用した。結果を表3に示す。

【0198】

【表3】

実施例	感光体 No.	初期		10万枚印刷後		
		明部電位 (- V)	画像 品質	明部電位 (- V)	画像品質	摩耗量 (μ m)
実施例 33	9	65	良好	105	地肌汚れ発生	3.92
実施例 34	9	65	良好	105	画像濃度ムラ 若干発生	3.71
実施例 35	9	65	良好	105	良好	4.48
実施例 36	9	65	良好	105	良好	2.13

【0199】表3の結果より、10万枚の印刷を行なうと、帯電ローラーの汚染や、それによる地肌汚れが発生したが、帯電ローラーを感光体と接触させないことによって地肌汚れを軽減することが可能となった。しかし、帯電ムラによって若干の画像濃度にムラが確認された。そこで、帯電ローラーにACを重畳させることによって、それらの影響を抑制することが可能となった。一方、AC重畳することによって感光体の摩耗量が増加することが確認されたが、トナーに潤滑性物質としてステアリン酸亜鉛を添加することによって、耐摩耗性が向上し良好な画像を長期に渡って得ることが可能となった。

【0200】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明においては、保護層にフィラーと分散剤とを含有し、さらに特定の酸化防止剤を混合させて添加することにより、それらの影響の抑制効果を高めることが可能となった。さらに、保護層において電荷輸送物質や酸化防止剤、分散剤の濃度勾配を与え、特に感光体の最表面領域に大きな影響を与えるNO_xやオゾンに対し、その影響を軽減させた構成としたことによって、残留電位には大きな影響を与えずに、画質劣化や異常画像の発生を軽減することが可能となった。以上のように、感光体における残留電位上昇、異常画像の発生、偏摩耗や異常摩耗、解像度の低下等の画質や耐久性に与える各種問題に対し、感光体の内部的な因子と外部的な因子の両方より抑制効果を高めたことによって、高耐久化と高画質化の両立を実現する電子写真感光体を提供することが可能になるという極めて優れた効果を奏するものであ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体を表わす断面図である。

【図2】本発明の電子写真感光体の別の構成例を示す断面図である。

【図3】本発明の電子写真感光体の更に別の構成例を示す断面図である。

【図4】本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための概略図である。

【図5】本発明による電子写真プロセスの別の例を示した図である。

【図6】本発明におけるプロセスカートリッジを示した一般的な図である。

【図7】実施例7におけるXDスペクトルを示した図である。

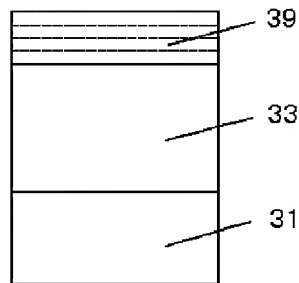
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 4 イレーサ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 レジストローラ
- 9 転写紙
- 10 転写チャージャ
- 11 分離チャージャ

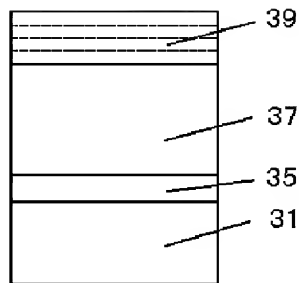
- 12 分離爪
- 13 クリーニングチャージャ
- 14 ファーブラシ
- 15 クリーニングブラシ
- 16 感光体
- 17 帯電チャージャ
- 18 クリーニングブラシ
- 19 画像露光部
- 20 現像ローラー
- 21 感光体
- 22a 駆動ローラー
- 22b 駆動ローラー

- 23 帯電チャージャ
- 24 像露光源
- 25 転写チャージャ
- 26 クリーニング前露光
- 27 クリーニングブラシ
- 28 除電光源
- 31 導電性支持体
- 33 感光層
- 35 電荷発生層
- 37 電荷輸送層
- 39 保護層

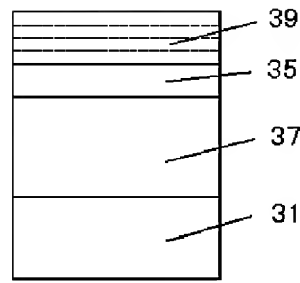
【図1】



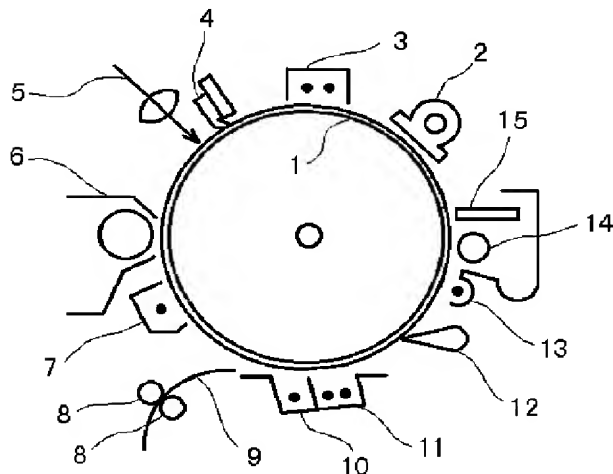
【図2】



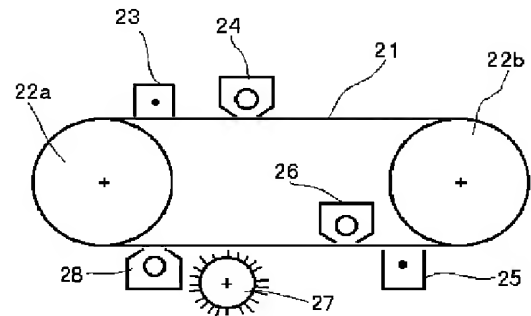
【図3】



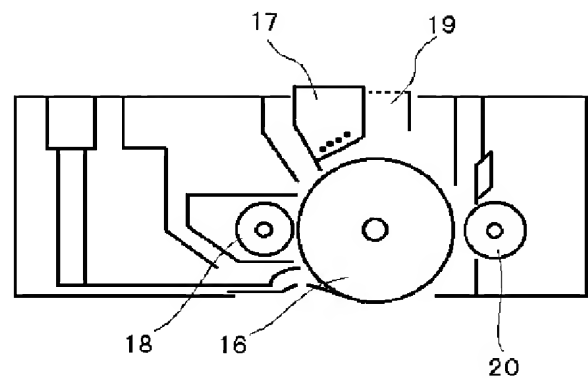
【図4】



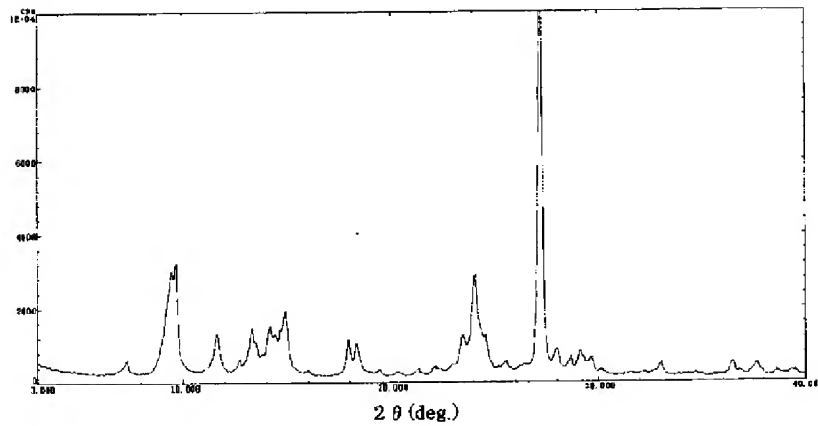
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 3 G 15/02	1 0 2	G 0 3 G 15/02	1 0 2
21/00		21/00	
(72)発明者 栗本 鋭司		F ターム(参考)	2H005 AA08 CA11 CA14
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式			2H068 AA03 AA04 AA05 AA09 AA20
会社リコー内			AA21 AA34 AA35 BA04 BA12
(72)発明者 紙 英利			BA57 BA60 BB24 BB25 BB27
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式			BB49 BB56 EA17 FA11 FA19
会社リコー内			FA27 FB07 FB08
			2H134 GA01 GB02 HB00 KG03 KG07
			KG08 KH02 KH11 KH15 LA00
			2H200 FA09 FA12 GA15 GA23 GA24
			GA33 GA34 GA44 GB02 GB13
			HA11 HA12 HA28 HB03 HB12
			HB28 JA02 JB20 KA07 KA14